

# **2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadiene als neue Chelatliganden: Synthese, Komplexbildungsverhalten und Reaktionen**

**Dissertation**

**Zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)**

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomchemiker Stefan Liesicke  
geboren am 24. Dezember 1972 in Naumburg

Gutachter:

1. Prof. Dr. D. Walther
2. PD Dr. W. Imhof

Tag der öffentlichen Verteidigung (Disputation): 20. November 2002

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. D. Walther für die interessante Themenstellung und stets gewährte freundliche Unterstützung und Diskussionsbereitschaft während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Witerhin gilt mein Dank:

Herrn Dr. M. Friedrich, Frau A. Blayer und Frau B. Rambach für die Aufnahme der NMR-Spektren und die Unterstützung bei NMR-Problemen,

Herrn Dr. W. Poppitz, Frau S. Schönau, und Frau M. Heineck für die Aufnahme der Massenspektren,

Herrn Dr. H. Görls für die röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen,

Frau C. Haroske für die Aufnahme der IR-Spektren,

Frau H. Naumann für die Durchführung der gaschromatographischen Untersuchungen,

Frau R. Suxdorf, Frau H. Schönfeld und Frau B. Lengtvogt für die Durchführung der Elementaranalysen,

Frau H. Göbel für die Durchführung der Literaturrecherchen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Dr. R. Fischer für die gute Zusammenarbeit und seine stets bereitwillig gewährte Unterstützung.

Außerdem möchte ich mich für die Zusammenarbeit bei L. Böttcher bedanken.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie, die durch ihre Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von September 1997 bis Juni 2002 im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

# Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylaceton
Abb.	Abbildung
AN	Acetonitril
arom.	aromatisch
ber.	berechnet
p-BrTol	p-Bromtoluol
CI	Chemische Ionisierung
cod	Cyclooctadien
DEI	Direkte Elektronische Ionisierung
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
d	Dublett
EA	Elementaranalyse
entspr.	entspricht
EI	Elektronische Ionisierung
FAB	Fast Atom Bombardement
gef.	gefunden
Kat.	Katalysator
Lsg.	Lösung
m	Multiplett
Mes	Mesityl
nba	Nitrobenzylalkohol
quart.	quartär
s	Singulett
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
<sup>t</sup> BuPh	<i>tert</i> -Butylphenyl
tmeda	Tetramethylethyldiamin
Tol	Tolyl
ttoa	Tetratolyloxalamidinat
vgl.	vergleiche

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>5</b>
<b>2. SPEZIELLER TEIL</b>	<b>11</b>
<b>2.1. Ligandsynthese</b>	<b>11</b>
2.1.1. Synthese der Oxalimidoylchloride	11
2.1.2. Synthese der 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadiene	12
2.1.3. Oxidationsreaktionen der 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadiene	14
<b>2.2. Komplexe der 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadiene</b>	<b>16</b>
2.2.1. Synthesen von Komplexen mit $d^6$ -, $d^8$ - und $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration	16
2.2.2. Synthese mono- und binuclearer Molybdäntetracarbonylkomplexe	16
2.2.3. Reaktion von <b>1c</b> mit Nickelbromid, Synthese des Zweikernkomplexes <b>4</b>	20
2.2.3.1. Reaktion des Zweikernkomplexes <b>4</b> zum Einkernkomplex <b>5</b>	22
2.4. Direktsynthese des Einkernkomplexes <b>5</b>	28
2.2.4.1. Vergleich der Komplexbildung des Liganden <b>1c</b> mit Nickel(II), Palladium(II) und Platin(II)	31
2.2.5. Reaktion von Nickel(II)-bromid mit dem Liganden <b>1d</b>	33
2.2.6. Reaktion von <b>1d</b> mit einem 1-Oxo-2-nickelacyclopentan-5-on	39
2.2.7. Reaktion von <b>1b</b> mit dem 1-Oxo-2-nickelacyclopentan-5-on	41
2.2.8. Zusammenfassende Betrachtung der Reaktion von Nickel(II)-Verbindungen mit <b>1</b>	44
<b>2.3. Untersuchungen von Abhängigkeiten der Ringschlussreaktion</b>	<b>46</b>
2.3.1. Untersuchung der Temperaturabhängigkeit	46
2.3.1.1. Weitere Untersuchungen an Rhodiumkernen	49
2.3.2. Untersuchung der Abhängigkeit der Ringschlussreaktion von der Koordinationsgeometrie des Metalls	52
2.3.2.1. Umsatz von <b>1b</b> mit $\text{CuCl(PPh}_3)_3$	52
2.3.3. Reaktion von <b>1c</b> mit $\text{Ni(cod)}_2$ und Tolan zu Komplex <b>13</b>	53
2.3.4. Zusammenfassung der Untersuchungen zur Ringschlussreaktion	55

<b>2.4. Versuche zur Koordination der 1,4-Diazadien-Einheit mittels template-Synthesen</b>	<b>56</b>
2.4.1. Reaktion von N,N'-Bis(mesityl)imidoylchlorid mit Natriumdiphenylphosphid in Gegenwart von Ni(acac) <sub>2</sub>	57
2.4.2. Umsatz von N,N'-Bis(p- <i>tert</i> -butylphenyl)oxalimidoylchlorid mit PdCl <sub>2</sub> (AN) <sub>2</sub>	58
<b>2.5. Isolation der freien durch die Ringschlussreaktion entstandenen Liganden</b>	<b>59</b>
<b>2.6. Katalyse der Kreuzkupplungsreaktion</b>	<b>61</b>
<b>3. ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>64</b>
<b>4. EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>70</b>
<b>4.1. Arbeitstechnik</b>	<b>70</b>
<b>4.2. Analysenmethoden</b>	<b>70</b>
<b>4.3. Synthese der Liganden</b>	<b>71</b>
4.3.1. N,N'-Bis(phenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (Verbindung <b>1a</b> )	71
4.3.1.1. N,N'-Bis(phenyl)oxamid	71
4.3.1.2. N,N'-Bis(phenyl)oxalimidoylchlorid	71
4.3.1.3. Natriumdiphenylphosphid(dioxan)	71
4.3.1.4. N,N'-Bis(phenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (Verbindung <b>1a</b> )	72
4.3.2. N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (Verbindung <b>1b</b> )	72
4.3.2.1. N,N'-Bis(p-tolyl)oxamid	72
4.3.2.2. N,N'-Bis(p-tolyl)oxalimidoylchlorid	73
4.3.2.3. N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (Verbindung <b>1b</b> )	73
4.3.3. N,N'-Bis(p- <i>tert</i> -butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (Verbindung <b>1c</b> )	74
4.3.3.1. N,N'-Bis(p- <i>tert</i> -butylphenyl)oxamid	74
4.3.3.2. N,N'-Bis(p- <i>tert</i> -butylphenyl)oxalimidoylchlorid	74

4.3.3.3. N,N'-Bis(p- <i>tert</i> -butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (Verbindung <b>1c</b> )	75
4.3.4. N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (Verbindung <b>1d</b> )	75
4.3.4.1. N,N'-Bis(mesityl)oxamid, N,N'-Bis(mesityl)oxalimidoylchlorid	75
4.3.4.3. Trimethylsilyldiphenylphosphin	76
4.3.4.4. N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien ( <b>1d</b> )	76
4.3.4.4.1. Synthese des N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4- diazadien aus Natriumdiphenylphosphid(dioxan)	76
4.3.4.4.2. Synthese des N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4- diazadien aus Trimethylsilyldiphenylphosphin	76
4.3.5. Umsetzung von N,N'-Bis(p- <i>tert</i> -butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4- diazadien mit Schwefel	77
4.3.6. Umsetzung von N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien mit Schwefel	77
<b>4.4. Synthese der Komplexe</b>	<b>78</b>
4.4.1. N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadienyl-molybdän(0)- tetracarbonyl (Verbindung <b>2</b> )	78
4.4.2. N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadienyl-bis(molybdän(0)- tetracarbonyl) (Verbindung <b>3</b> )	78
4.4.3. N,N'-Bis(p- <i>tert</i> -butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadienyl- nickel(II)-bromid-nickel(II)-bis(tetrahydrofurano)-bromid (Verbindung <b>4</b> )	79
4.4.4. 7- <i>tert</i> -Butyl-1-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-dihydro- chinoxalin-nickel(II)-bromid ([ <b>1c</b> -Ring]NiBr <sub>2</sub> ) (Verbindung <b>5</b> )	80
4.4.5. 2,3-Bisdiphenylphosphino-5,7,8a-trimethyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,8a- dihydrochinoxalinnickel(II)-bromid ([ <b>1d</b> -Ring]NiBr <sub>2</sub> ) (Verbindung <b>8</b> )	80
4.4.6. N,N'-Bis(p- <i>tert</i> -butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadienyl- diphenylethin-nickel(0) ([ <b>1d</b> ]Ni(tolan)) (Verbindung <b>13</b> )	81
4.4.7. [ <b>1d</b> -Ring]Ni(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COO) (Verbindung <b>10</b> ) und [ <b>1c</b> -Ring]Ni(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COO) (Verbindung <b>11</b> )	81
4.4.8. Reaktion von N,N'-Bis(p- <i>tert</i> -butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4- diazadien mit Tetraethylentetratolyloxalamidinatodirhodium(I)	82
4.4.9. Reaktion von N,N'-Bis(p- <i>tert</i> -butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4- diazadien mit Tetraethylendichlorodirhodium(I)	82

4.4.10. 7- <i>tert</i> -Butyl-1-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-2,3-bisdiphenylphosphino-1,4-dihydrochinoxalinpalladium(II)chlorid ([ <b>1c</b> -Ring]PdCl <sub>2</sub> ) (Verbindung <b>6</b> )	82
4.4.11. 2,3-Bisdiphenylphosphino-5,7,8a-trimethyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,8a-dihydrochinoxalinpalladium(II)chlorid ([ <b>1d</b> -Ring]PdCl <sub>2</sub> ) (Verbindung <b>9</b> )	82
4.4.12. 7- <i>tert</i> -Butyl-1-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-2,3-bisdiphenylphosphino-1,4-dihydrochinoxalinplatin(II)-chlorid ([ <b>1c</b> -Ring]PtCl <sub>2</sub> ) (Verbindung <b>7</b> )	83
4.4.13. Reaktion von N,N'-Bis(p- <i>tert</i> -butylphenyl)oxalimidoylchlorid mit (AN) <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> zu Verbindung <b>14</b>	83
4.4.14. N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien-triphenylphosphinokupfer(I)-chlorid ([ <b>1b</b> ]CuCl(PPh <sub>3</sub> )) (Verbindung <b>12</b> )	84
4.4.15. Umsetzung von ZnCl <sub>2</sub> mit N,N'-Bis(p- <i>tert</i> -butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien	84
<b>4.5. Versuche zur Isolierung der freien Liganden aus den Komplexen 5 und 8</b>	<b>85</b>
4.5.1. Reaktion von [ <b>1c</b> -Ring]NiBr <sub>2</sub> (Verbindung <b>5</b> ) mit Lithium-diacetyldioximat (LiO-N=C(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> )=N-OH) zu Verbindung <b>15</b>	85
4.5.2. Umsetzung von [ <b>1d</b> -Ring]NiBr <sub>2</sub> (Verbindung <b>8</b> ) mit Lithiumdiacetyldioximat (LiO-N=C(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> )=N-OH)	85
<b>4.6. Kreuzkupplung</b>	<b>86</b>
<b>5. LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>87</b>
<b>Anhang</b>	<b>90</b>



# 1. Einleitung

In der modernen Synthesechemie, der Komplexchemie, der Metallorganochemie und vor allem in der katalytischen Chemie kommt der Entwicklung und dem Design von Liganden, die die Eigenschaften und Reaktivitäten der Metallzentren in möglichst weiten Grenzen gezielt variieren können, eine ganz besondere Bedeutung zu. Liganden prägen viele Eigenschaften und Reaktivitäten von Metallzentren und können sie tatsächlich in weiten Grenzen verändern. In ihrer Kombination mit Metallzentren lassen sich die Einflüsse von Liganden unter folgenden drei Aspekten zusammenfassen:

- a) Sie wirken als **stabilisierende** Liganden, d. h. sie erhöhen entweder die thermodynamische oder die kinetische Stabilität von Metallkomplexfragmenten in ihren Komplexen. Beispiele sind die Stabilisierung bestimmter niedriger Oxidationsstufen oder Koordinationspolyeder, aber auch die Veränderung von Redoxpotenzialen wie z. B. im Ferrocen, dessen Cyclopentadienylliganden im Übrigen sehr schwer eliminierbar sind.
- b) Sie nehmen Einfluss auf die Reaktivität von Metallzentren in ihrer Wirkung als **dirigierende** Liganden (Steuerliganden), was in vielen katalytischen oder stöchiometrischen Umsetzungen für die Synthese bedeutsam ist.
- c) Sie können auch als **reagierende** Liganden in dem Sinne wirken, dass sie nach Komplexbildung an Metallzentren durch ihre Wechselwirkung mit dem Metallzentrum selbst verändert werden, wobei bestimmte originelle Transformationen auch synthetisch genutzt werden können<sup>1</sup>.

Von den Liganden mit anorganischen Donorgruppen sind diejenigen mit O-, S-, N- oder P-Donorgruppen die bedeutendsten. Insbesondere N- und P-Liganden sind dabei von erheblichem Interesse in der Metallorganochemie und in der homogenen Katalyse. Zu den wichtigsten Chelatliganden zählen dabei z. B. die Bis(phosphino)alkanliganden des Typs  $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$  und die Liganden vom 1,2-Diimintyp, zu denen im weiteren Sinne auch die 2,2'-Bipyridine und deren Derivate oder Analoga zu rechnen sind, die 1,2-Diimineinheiten enthalten.

Beide Ligandklassen wurden und werden intensiv bearbeitet, wobei die P-Liganden schon über einen längeren Untersuchungszeitraum insbesondere für die katalytische Anwendung als Steuerliganden eingesetzt werden. Einige Beispiele für Ergebnisse aus Untersuchungen mit diesen Liganden sind:

- die Stabilisierung von Metall(0)-Spezies in Nickel-, Palladium- oder Platinkomplexen z. B. als  $(R_2P-CH_2CH_2-PR_2)_2M(0)^{2,3,4,5,6}$  oder als Olefinkomplexe des Typs  $(R_2P-CH_2CH_2-PR_2)_2M(olefin)^{7,8,9,10}$  bzw.  $(R_2P-CH_2CH_2-PR_2)_2M(alkin)^{1,10}$ .

- die Steuerung stereoselektiver Reaktionen durch Rhodiumkomplexe, z. B. der enantioselektiven katalytischen Hydrierung, die durch eine Reihe von diphos-Typ-Liganden mit starrem Rückgrat besonders effizient aktiviert wird<sup>11,12,13</sup>.

1,2-Diimintyp-Liganden wurden ebenfalls bereits intensiv untersucht. Einige Beispiele aus der Literatur zeigen, dass sie sehr wirksam niedrige Oxidationsstufen stabilisieren können, aber auch Metallorganoverbindungen. Ferner sind sie in bestimmten Fällen auch als Steuerliganden in homogen-katalytischen Reaktionen einsetzbar:

- So sind z. B. die Verbindungen des Typs  $(1,2\text{-diimin})_2\text{M}(0)$  (mit  $\text{M} = \text{Nickel}^{14,15,16,17}$ , Mangan<sup>18</sup>, Kobalt<sup>19,20,21</sup> und Eisen<sup>22,23</sup>) isolierbar.
- Auch  $\text{M}(\text{CO})_4^-$  ( $\text{M}$ : Chrom, Molybdän<sup>24,25,26,27</sup>, Wolfram<sup>28</sup> bzw.  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmente<sup>29,30,31,32,33</sup>) lassen sich mit 1,2-Diimininen besonders gut stabilisieren.
- In jüngster Zeit sind von *Brookhart et al.*<sup>34,35</sup> ausführliche Untersuchungen über die Verwendbarkeit von 1,2-Diimininen mit hohem sterischen Anspruch in der katalytischen Polymerisation von Ethen und der Copolymerisation von Ethen mit polaren Olefinen gefunden worden. Diese Untersuchungen haben zu neuen wirksamen Katalysatoren mit 1,2-Diimininen als steuernde Liganden geführt, die zur Herstellung spezieller Polyolefine genutzt werden.
- Oxalamidine, die insbesondere in der Arbeitsgruppe von *Beckert* bearbeitet wurden, teilweise auch in Zusammenarbeit mit *Döring* bzw. mit unserer Gruppe<sup>36,37,38,39</sup>, sind Beispiele für Brückenliganden, die als anionische oder Neutralliganden 1,2-Diiminstrukturen enthalten.

Dieses hier nur an einigen Beispielen dargestellte Potenzial macht deutlich, wie wichtig solche Liganden in ganz unterschiedlichen Bereichen sind. Es ist daher überraschend, dass bisher noch keine Verbindungen synthetisiert wurden, die die Bis(phosphin)ethan- und die 1,2-Diimineinheit direkt miteinander kombinieren. Liganden, die diese beiden Einheiten in großer Nähe zueinander enthalten, sollten eine sehr variantenreiche Koordinations- und Metallorganochemie ermöglichen - abgesehen von ihrer Wirkung als Steuerliganden in der Katalyse.

Abb. 1 zeigt einen Typ von Liganden, der beide Einheiten in sich vereinigt: das 2,3-Bis(diarylphosphino)-1,4-diazadien, das im Mittelpunkt dieser Arbeit steht. Diese Liganden waren bis zu Beginn der hier vorgelegten experimentellen Untersuchungen unbekannt.

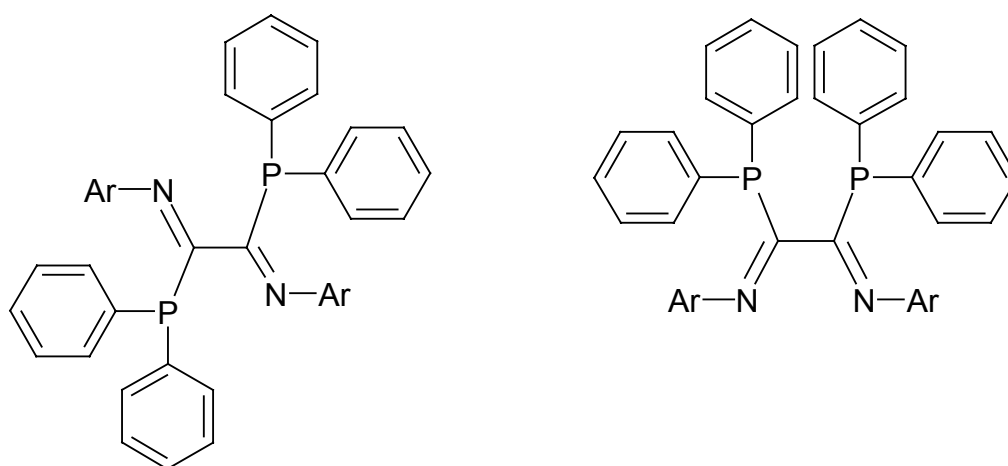
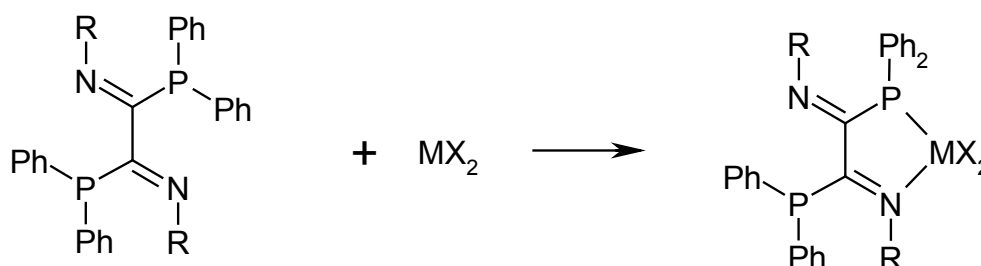


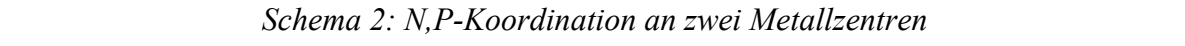
Abb. 1: 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien in E- und Z-Form

Entsprechend Abb. 1 besitzen sie zwei Sätze von Donoratomen: zwei  $sp^2$ -hybridisierte Iminstickstoffatome und zwei Phosphoratome, also im Wesentlichen weiche Donoratome, d. h. sie sollten niedrige aber auch normale Oxidationsstufen wirksam stabilisieren, genauso wie Metallorganoverbindungen. Ihre Kombination mit Metallen kann sowohl zu mononuclearen Komplexen, als auch zu bi-, oligo- oder sogar polynuclearen Komplexverbindungen führen, wobei im Prinzip auch unterschiedliche Metalle komplexiert werden können. Da diese Liganden mit unterschiedlichen Donoratomen ausgestattet sind, können verschiedene Typen von Metallchelate-Fünfringen ausgebildet werden, die je nach den koordinierenden Donoratomen entweder (P,P)M, (N,P)M- oder (N,N)M- Koordination aufweisen. Mögliche Zusammensetzungen bzw. Strukturen werden im Folgenden etwas näher diskutiert:

Der Ligand kann z. B. wie in Schema 1 dargestellt, als Neutralligand mit zwei verschiedenen Haftatomen wirken.

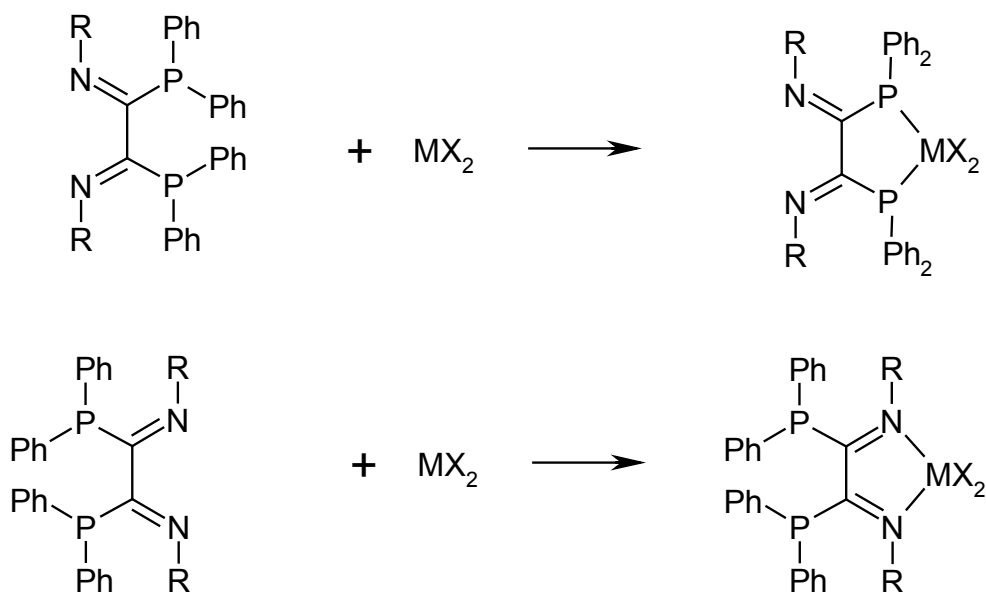


Schema 1: N,P-Koordination an einem Metallzentrum



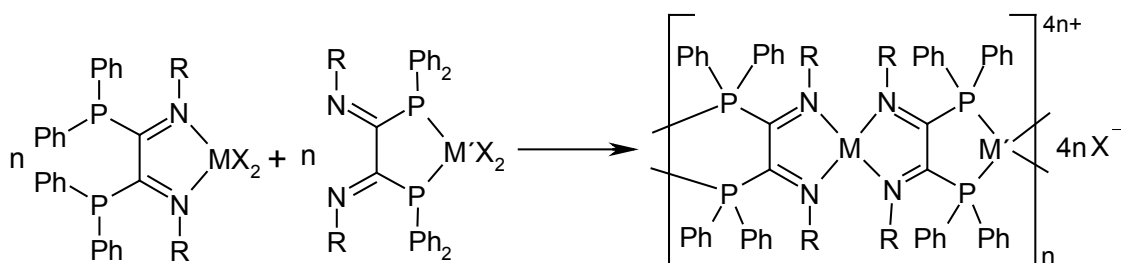
Betrachtet man die zentrale C-C-Bindung als frei rotierbar, ergeben sich dadurch weitere Möglichkeiten einer Komplexierung.

Durch eine Drehung der zentralen C-C-Achse um 180° ordnen sich die Substituenten in Z-Koordination zueinander an. Schema 4 zeigt einige der daraus folgenden Komplexierungsmöglichkeiten.



Schema 4: Bildung von homonuclearen Chelatkomplexen

Auch bei der Koordination eines Metalls an einen Satz gleicher Donoratome des Liganden sollte es möglich sein, durch die Wahl geeigneter Metalle sowohl zweikernige Komplexe, als auch Komplexe, bestehend aus einem Metall und zwei oder drei Liganden, sowie oligomere oder polymere Komplexe zu synthetisieren, wie in Schema 5 dargestellt ist.



Schema 5: Bildung von oligomerem und polymeren Metallkomplexen

Große, wenig geladene oder elektrisch neutrale, gut polarisierbare Metallzentren, wie z. B. Molybdän und Ruthenium, könnten eine Koordination über beide Stickstoffatome der

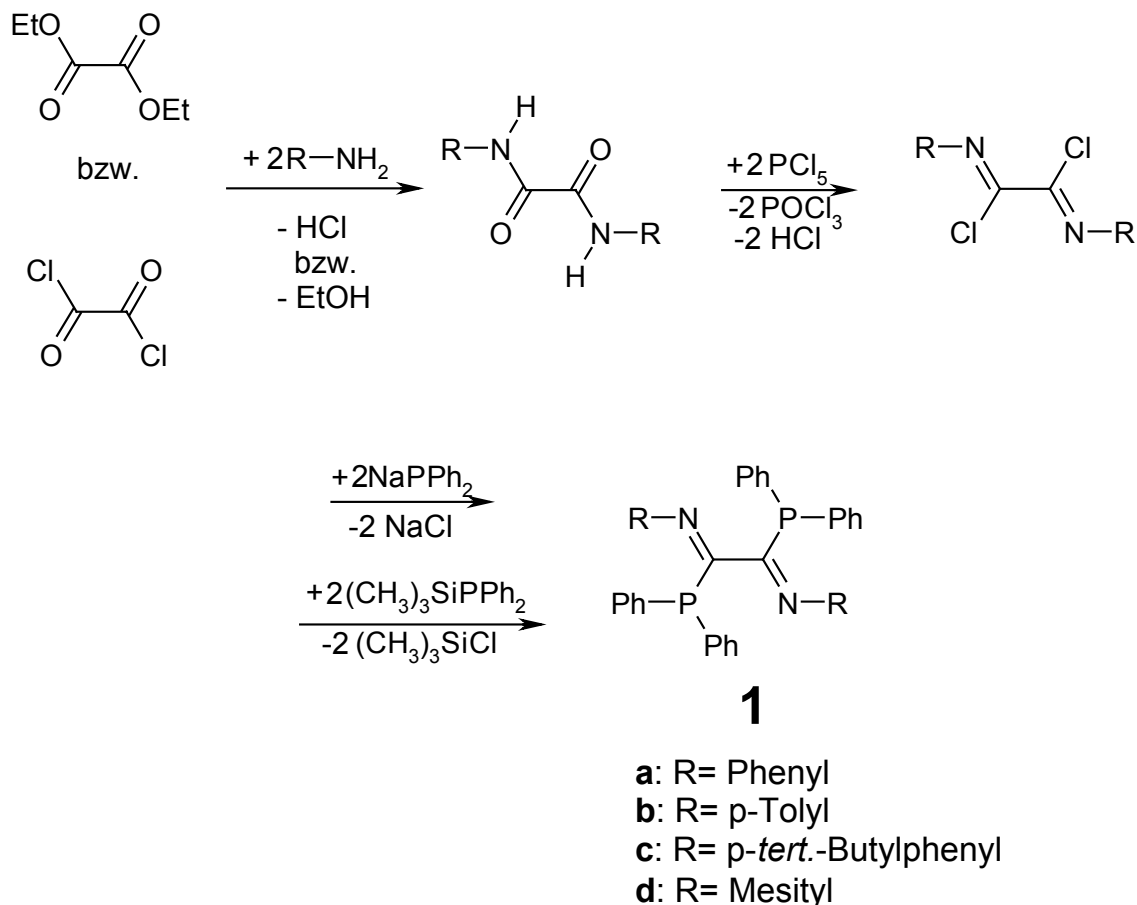
Diazadieneinheit bevorzugen, da aufgrund zahlreicher experimenteller Ergebnisse diese Koordinationsart von diesen Metallen offenbar bevorzugt wird.

Andere Metallzentren wie z. B. Nickel bilden hingegen durch Koordination an zwei Phosphordonoratome (P,P)Ni-Chelatkomplexe, die möglicherweise auch die bevorzugte Koordinationsart mit 2,3-Bis(diarylphosphino)-1,4-diazadienen darstellt.

## 2. Spezieller Teil

### 2.1. Ligandsynthese

Die in dieser Arbeit untersuchten diphenylphosphinosubstituierten 1,4-Diazadiene wurden nach folgendem Schema 6 dargestellt:



Schema 6: Darstellung der 2,3-Bisphosphino-1,4-diazadiene

#### 2.1.1. Synthese der Oxalimidoylchloride

Die Synthese der als Ausgangsprodukte verwendeten Imidoylchloride erfolgt nach einer bekannten Reaktion, ausgehend von Oxalsäureamiden, die entweder durch Umsatz von Oxalsäurediethylester mit primären Aminen hergestellt werden, oder durch Reaktionen des reaktiveren Oxalsäurechlorids mit primären Aminen. Oxalsäurediethylester wird dann verwendet, wenn die primären Amine sterisch weniger anspruchsvolle Substituenten besitzen, also z. B. die Phenyl-, die p-Tolyl- oder die p-*tert.*-Butylphenylgruppe. Oxalsäuredichlorid wird in den Fällen eingesetzt, in denen das primäre Amin einen sterisch

anspruchsvollen Rest hat, z. B. die Mesitylgruppe. Lösungsmittel kann in beiden Fällen Toluol sein. Bei Verwendung des Oxalsäurediethylesters kann auch lösungsmittelfrei gearbeitet werden.

Die Reaktion der nach Schema 6 hergestellten Oxalsäureamide mit Phosphorpentachlorid erfolgt entweder in Toluol oder in einer Mischung aus Toluol- und Phosphoroxychlorid. Da sowohl  $\text{PCl}_5$  als auch einige Oxalimidoylchloride hydrolyseempfindlich sind, muss unter Ausschluss von Feuchtigkeit gearbeitet werden. Das bei der Reaktion entstandene Lösungsmittelgemisch, das Toluol und Phosphoroxychlorid enthält, kann destilliert werden und dann für weitere Chlorierungsreaktionen Verwendung finden.

### 2.1.2. Synthese der 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadiene

Die 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadiene **1a** – **1d** können durch Reaktion der entsprechenden Oxalimidoylchloride mit Natriumdiphenylphosphid in Toluol synthetisiert werden.

Natriumdiphenylphosphid kann durch eine einfache Reaktion aus Diphenylchlorphosphin mit Natrium in Dioxan dargestellt werden. Diese Reaktion verläuft nahezu quantitativ. Natriumdiphenylphosphid fällt als Dioxanaddukt wechselnden Dioxangehalts an. Es ist ein gelbes Pulver, das an der Luft brennt. In THF löst es sich mit orangeroter Farbe, in Toluol ist es nahezu unlöslich. Der genaue Gehalt an Natriumdiphenylphosphid kann nach der Hydrolyse einer Probe mit Wasser acidimetrisch bestimmt werden.

Die Reaktion der Oxalimidoylchloride mit Natriumdiphenylphosphid verläuft allerdings nur mit 30 bis 60 % Ausbeute, sodass es erforderlich ist, das Rohprodukt durch Umkristallisation aus warmem Toluol von gebildeten Nebenprodukten zu reinigen.

Die Verbindung **1d** (s. Schema 6) ist auf diesem Wege nicht in reiner Form erhältlich, da sie sich genau wie das während der Reaktion gebildete Nebenprodukt Tetraphenyldiphosphin in Toluol sowie in jedem anderen verwendeten Lösungsmittel löst. Für Synthesen von Metallkomplexen, bei denen das entstandene Tetraphenyldiphosphin keinen Einfluss auf den weiteren Reaktionsablauf ausübt, kann jedoch die filtrierte diphosphinhaltige Reaktionslösung verwendet werden.

Eine bessere Möglichkeit, N,N'-Bismesityl-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (**1d**) herzustellen, ist der Umsatz von Bismesityloxalimidoylchlorid mit Trimethylsilyldiphenylphosphin, das aus Trimethylchlorsilan und Natriumdiphenylphosphid leicht zugänglich ist. Nach Umkristallisation aus n-Hexan wird **1d** dann in reiner Form erhalten.



Bei allen dargestellten Liganden befinden sich die Phosphoratome in gleicher chemischer Umgebung, erkennbar daran, dass nur ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signal auftritt. Der elektronische Einfluss des Substituenten am Stickstoff hat einen merklichen Einfluss auf die chemische Verschiebung dieses Signals. Es liegt in **1a** bei 4,59, in **1b** bei 4,62, in **1c** bei 5,04 und verschiebt sich in **1d** zu 9,24 ppm.

Im MS ist bei allen Verbindungen der Molpeak detektierbar und ein Peak, der dem Fragment " $\text{Ligand}/2$ " zugeordnet werden kann.

Von den 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadienen **1b**, **1c** und **1d** konnten aus Toluol Einkristalle gezüchtet werden, die für Kristallstrukturanalysen geeignet waren. Abbildung 2 zeigt die Molekülstrukturen von N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (**1b**), N,N'-Bis(p-*tert*-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (**1c**) und N,N'-Bismesityl-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (**1d**)

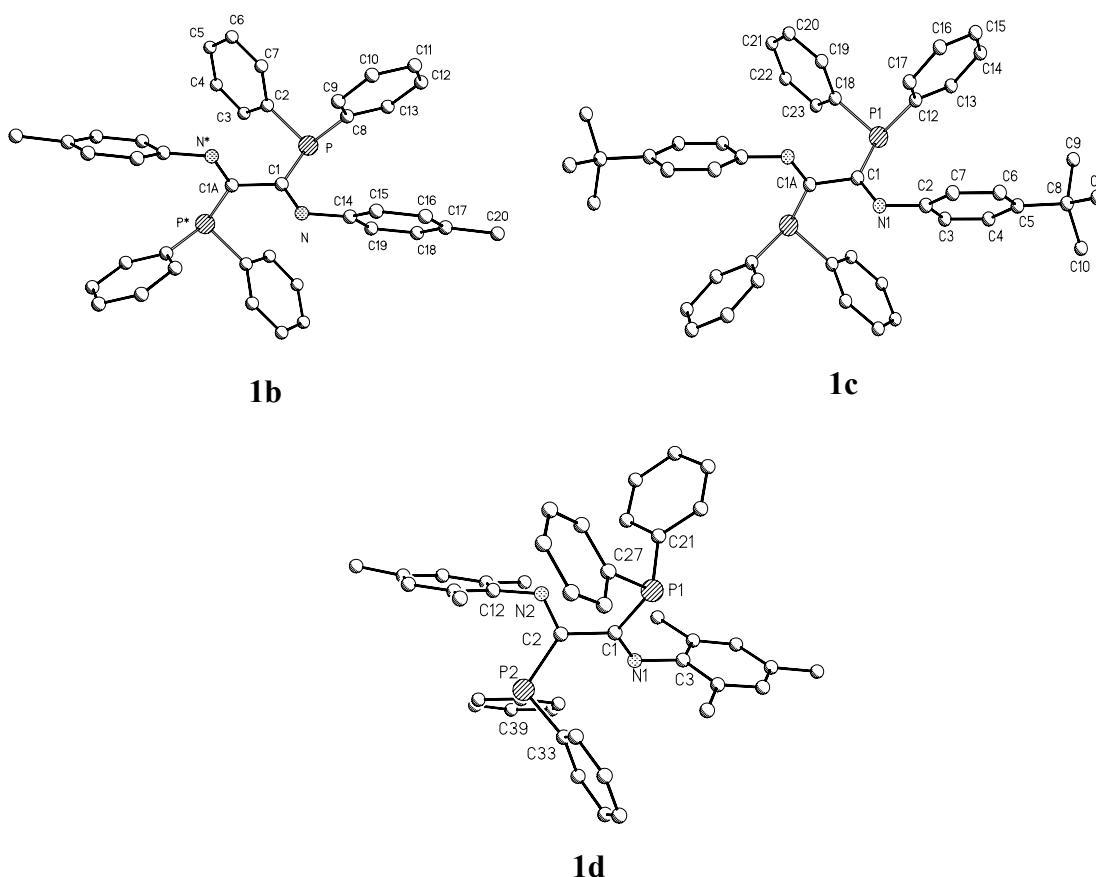


Abb. 2: Molekülstrukturen der Liganden **1b**, **1c**, und **1d**

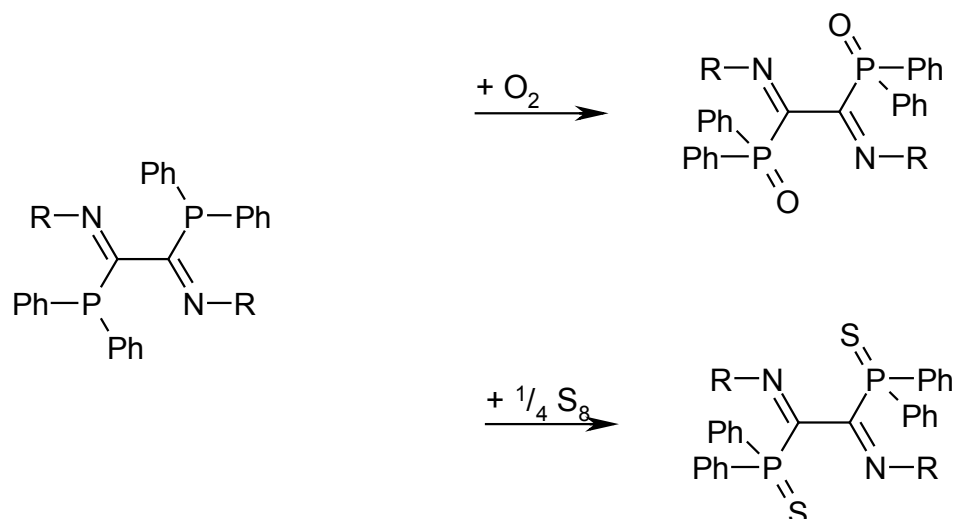
Die Molekülstruktur von **1c** macht z. B. deutlich, dass der Ligand erwartungsgemäß in der E- Form vorliegt. Beide Phosphoratome befinden sich auf entgegengesetzten Seiten der C1-C1A-Bindung. Der Abstand zwischen C1 und C1A entspricht mit 1,514(3) Å dem einer Einfachbindung zwischen zwei sp<sup>2</sup>- hybridisierten Kohlenstoffatomen, das heißt, die Konjugation der C=N-Doppelbindungen wirkt sich nicht auf eine Verkürzung der C1-C1A-Bindung aus. Beide Phosphoratome sind an den Kohlenstoff mit einem Einfachbindungsabstand von ca. 1,86 Å und einem Bindungswinkel von etwa 117° gebunden. Die C=N-Bindungslänge von 1,272(3) Å entspricht eindeutig einer Doppelbindung. Der Winkel zwischen N, C1 und P ist aufgrund des sterischen Anspruchs der Phenylgruppen am Phosphor mit 126,15(14)° etwas aufgeweitet und die Molekülhälften sind um 94,00(16)° gegeneinander verdreht. Der Torsionswinkel der beiden *tert*-Butylphenylreste beträgt 64,00(17)°. In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel dargestellt.

*Tabelle 1: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°)*

C1-N1	1,272(3)	N1-C1-C1A	116,38(16)	N1-C1-C1A-N1A	94,00(16)
C1-P1	1,8642(19)	P1-C1-C1A	117,17(12)	C1-N1-C2-C3	116,00(17)
C1-C1A	1,514(3)				

### 2.1.3. Oxidationsreaktionen der 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadiene

Die Oxidationsempfindlichkeit der Liganden zeigt sich in deren Verhalten gegenüber Sauerstoff und elementarem Schwefel. Die Verbindungen reagieren bereits bei Raumtemperatur zum jeweiligen Phosphinoxid bzw. Phosphinsulfid (Schema 7).



Schema 7: Oxidationsreaktionen von **1**

Aus einem nicht vollständig unter Schutzgasatmosphäre durchgeführten Ansatz konnte z. B. das Phosphinoxid von **1b** isoliert werden. Die Festkörperstruktur konnte durch eine Strukturanalyse von Einkristallen, die aus THF gewonnen wurden, ermittelt werden. Abbildung 3 zeigt die Molekülstruktur des Oxids.

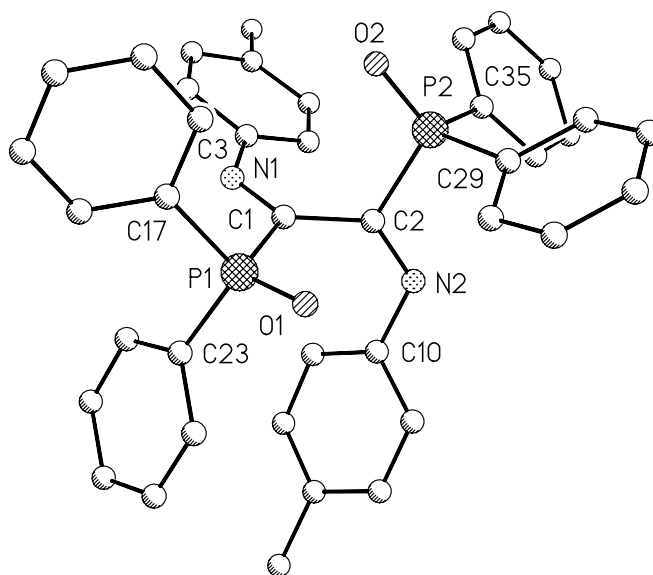


Abb. 3: Molekülstruktur des oxidierten Liganden **1b**

## 2.2. Komplexe der 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadiene

### 2.2.1. Synthesen von Komplexen mit d<sup>6</sup>-, d<sup>8</sup>- und d<sup>10</sup>-

#### Elektronenkonfiguration

Um das Ligandpotenzial der 2,3-diphenylphosphino-substituierten 1,4-Diazadiene **1a** – **1d** auszuloten, wurden die Komplexfragmente Mo(CO)<sub>4</sub>, NiBr<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub> und PtCl<sub>2</sub> sowie CuCl, Ni(0) und RhCl zur Komplexbildung verwendet. Sie sollten unterschiedliche Affinität zu den P-, bzw. N-Donorgruppen haben und sollten außerdem unterschiedliche Koordinationspolyeder (planar-quadratische, tetraedrische oder oktaedrische Geometrie) ausbilden können. Aus diesen Untersuchungen sollte sich relativ schnell ein Überblick darüber vermitteln lassen, welche Kombinationen stabil sind, ob Ein- und Zweikernkomplexe herstellbar sind und welche Strukturen diese Verbindungen aufweisen. Zunächst wurde das Komplexfragment Tetracarbonylmolybdän(0) eingesetzt, von dem prinzipiell bekannt ist, dass es mit 1,4-Diazadieneinheiten stabile Koordinationsverbindungen bildet, wie z. B. *Döring* und *Beckert*<sup>38</sup> anhand der Oxalamidinatokomplexe gezeigt haben. Allerdings sind auch P-Mo-Bindungen (*Darensbourg*<sup>40</sup>) durchaus stabil, so dass hier möglicherweise die Bildung von isomeren Komplexen zu beobachten ist.

### 2.2.2. Synthese mono- und binuclearer Molybdäntetracarbonylkomplexe

Zunächst wurde die Reaktion von (Norbornadien)Mo(CO)<sub>4</sub> bzw. Mo(CO)<sub>6</sub> mit dem Liganden **1d** untersucht. Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit *R. Fischer*<sup>41</sup> aus unserer Arbeitsgruppe durchgeführt. Es gelang durch Umsetzung der beiden Reaktanden im Molverhältnis 1:1 einen kristallinen Komplex der Zusammensetzung [(**1d**)Mo(CO)<sub>4</sub>] (Verbindung **2**) zu isolieren, wenn die Reaktion in THF durchgeführt wurde.

Die Elementaranalyse des Komplexes entspricht der oben genannten Zusammensetzung. Im Massenspektrum konnte mittels chemischer Ionisierung der Molpeak des Komplexes bei m/z = 870 detektiert werden. Die Fragmente, in denen die einzelnen Carbonylliganden abgespalten sind sowie ein Fragment, das dem Liganden **1d** entspricht, sind außerdem zu beobachten.

Ziel dieses Versuches war es, Molybdän an die Diazadieneinheit des Liganden zu koordinieren.

Die Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Einkernkomplexes bei 68.0 ppm und 7,4 ppm belegen allerdings die Koordination an ein Phosphor- und ein Stickstoffatom: Ein  $^{31}\text{P}$ -Signal ist durch die Koordination an ein Molybdänzentrum stark tieffeldverschoben und tritt bei 68,0 ppm auf, während das andere  $^{31}\text{P}$ -Signal (bei 7,4 ppm) im Vergleich zum freien Liganden kaum verändert ist. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass es nicht koordiniert ist. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist in Abb. 4 dargestellt.

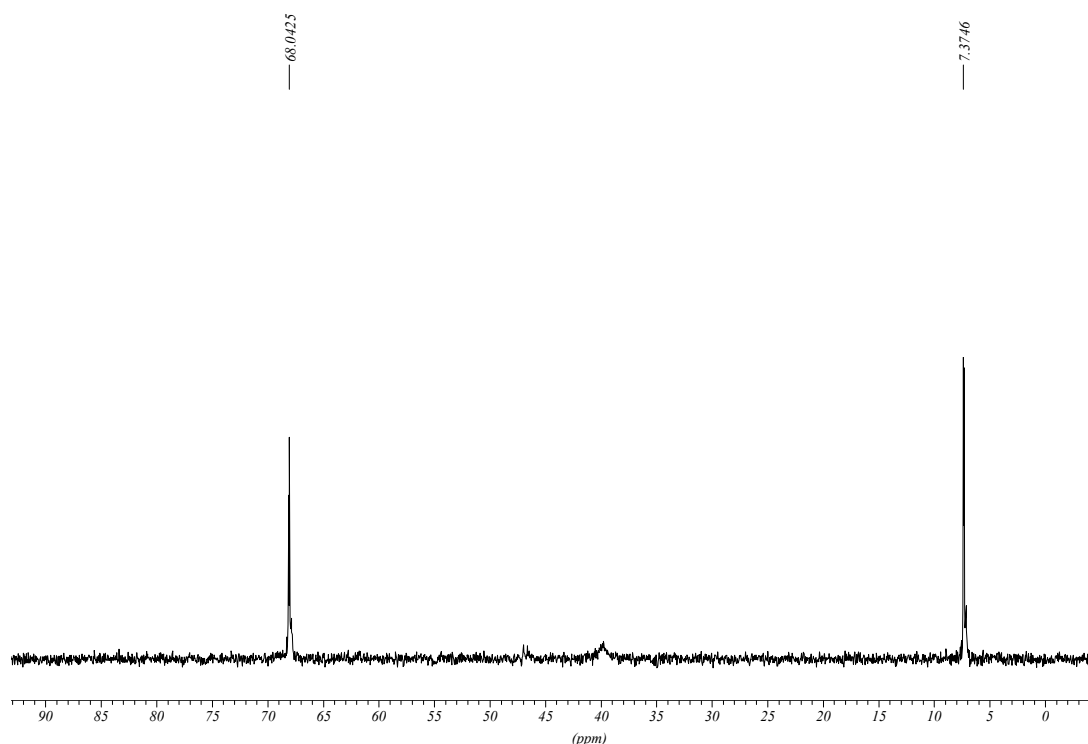


Abb. 4:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2**

Einkristalle der Verbindung **2** konnten aus THF gewonnen werden. Eine Kristallstrukturanalyse zeigt, dass sich ein Einkernkomplex gebildet hat, dessen Molekülstruktur in Abb. 5 gezeigt ist. Tab. 2 zeigt ausgewählte Bindungslängen und –winkel.

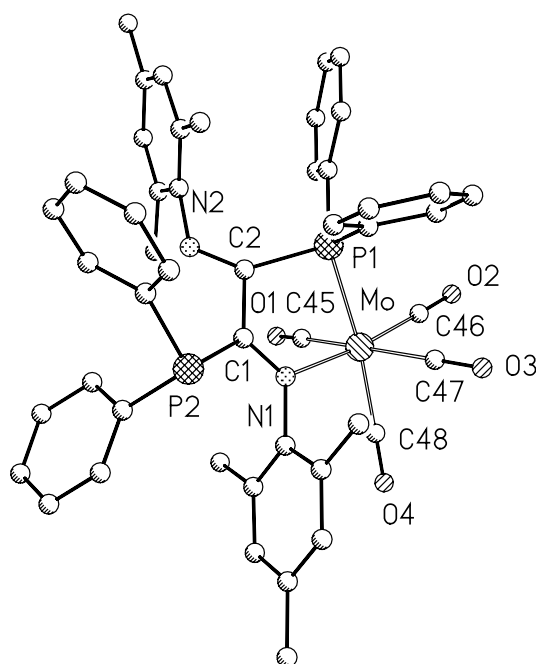


Abb. 5: Molekülstruktur von Komplex **2**

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°)

Mo-N1	2,2844(19)	O3-C47	1,141(3)	C2-P1	1,876(2)	P1-Mo-C48	168,59(8)
Mo-C45	2,033(3)	Mo-C48	1,990(3)	C2-N2	1,271(3)	C48-Mo-C45	88,01(11)
O1-C45	1,145(3)	O4-C48	1,156(3)	P1-Mo-N1	74,76(5)	C48-Mo-C46	92,36(11)
Mo-C46	1,968(3)	C1-C2	1,514(4)	P1-Mo-C45	96,22(7)	C48-Mo-C47	86,55(11)
O2-C46	1,157(3)	C1-N1	1,295(3)	P1-Mo-C46	98,64(8)	N1-C1-C2-N2	133,4(8)

Abb. 5 bestätigt die bereits aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gezogenen Schlüsse zur Struktur des Komplexes **2**. Das  $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Fragment koordiniert jeweils an einem Phosphor- und einem Imin-Stickstoffatom des Liganden unter Ausbildung eines Chelatfünfrings. Es bildet sich also ein Einkernkomplex mit N,P-Koordination. Das bedeutet, dass während der Reaktion keine Isomerisierung des Liganden stattgefunden hat, der so koordiniert, wie er als freier Ligand vorliegt.

Der Einkernkomplex **2** enthält noch eine freie Koordinationssphäre auf der gegenüberliegenden Seite des Chelatfünfrings und sollte daher in der Lage sein, mit einem zweiten  $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Fragment unter Bildung eines binuclearen Komplexes zu reagieren. Tatsächlich erfolgt auch eine Reaktion mit (Norbornadien) $\text{Mo}(\text{CO})_4$  unter Bildung der Verbindung **3** (siehe Abb. 5), wie von R. Fischer<sup>41</sup> gefunden wurde.

Auch bei der Reaktion mit dem zweiten Molybdän(0)-Fragment findet keine Isomerisierung des Liganden statt, so dass die in Abb. 6 gezeigte symmetrische Zweikernstruktur vorliegt.

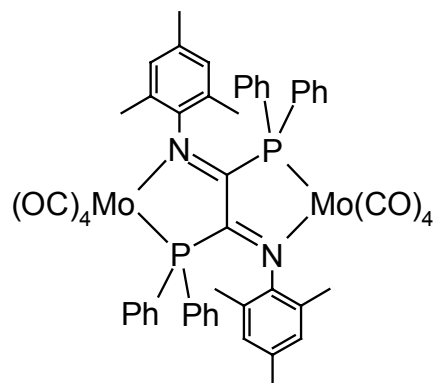


Abb. 6: **1d**(Mo(CO)<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**3**)

Eine Kristallstrukturanalyse von Einkristallen, gewonnen aus THF, bestätigt dies. Abb. 7 zeigt die Molekülstruktur und Tab. 3 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

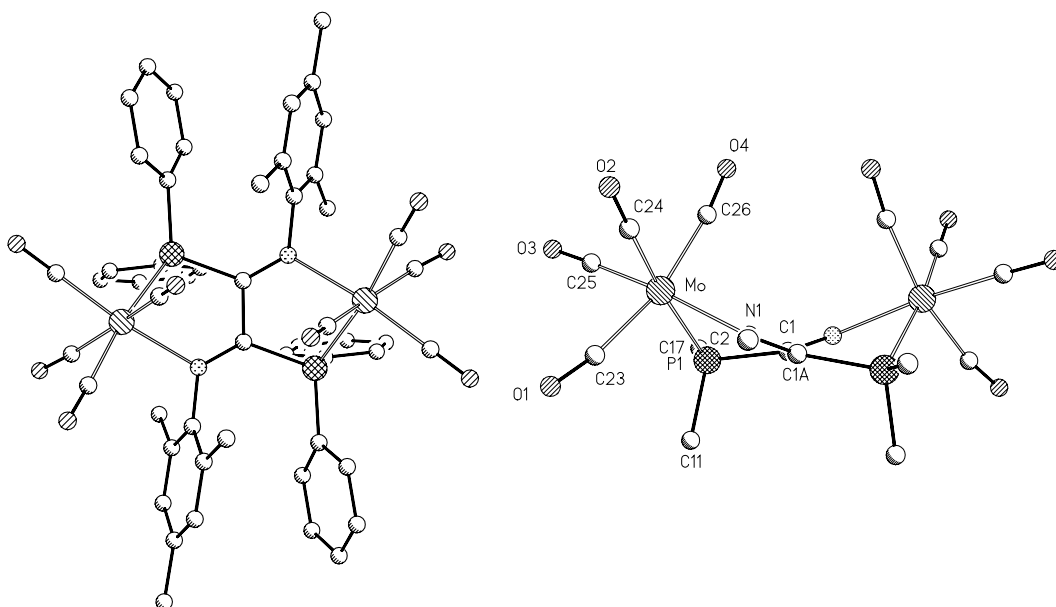
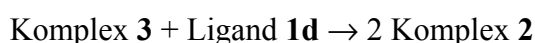


Abb.7: Molekülstruktur von Komplex **3** in der Sicht auf die C1-C1A-Achse und entlang der C1-C1A-Achse

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°)

Mo-P1	2,5116(10)	O2-C24	1,147(5)	C1-C1A	1,497(7)	P1-Mo-C24	172,81(12)
Mo-N1	2,289(3)	Mo-C25	1,970(4)	C1A-N1	1,302(4)	P1-Mo-C25	97,55(12)
Mo-C23	2,054(5)	O3-C25	1,151(5)	C1-P1	1,883(3)	P1-Mo-C26	95,08(10)
O1-C23	1,140(5)	Mo-C26	2,023(4)	P1-Mo-N1	74,43(8)	N1-C1A-C1-N1A	143,5(4)
Mo-C24	2,003(4)	O4-C26	1,145(5)	P1-Mo-C23	98,10(13)		

Der Zweikernkomplex **3** kann mit überschüssigem Liganden **1c** umgesetzt werden. In diesem Fall erfolgt entsprechend der Reaktion:

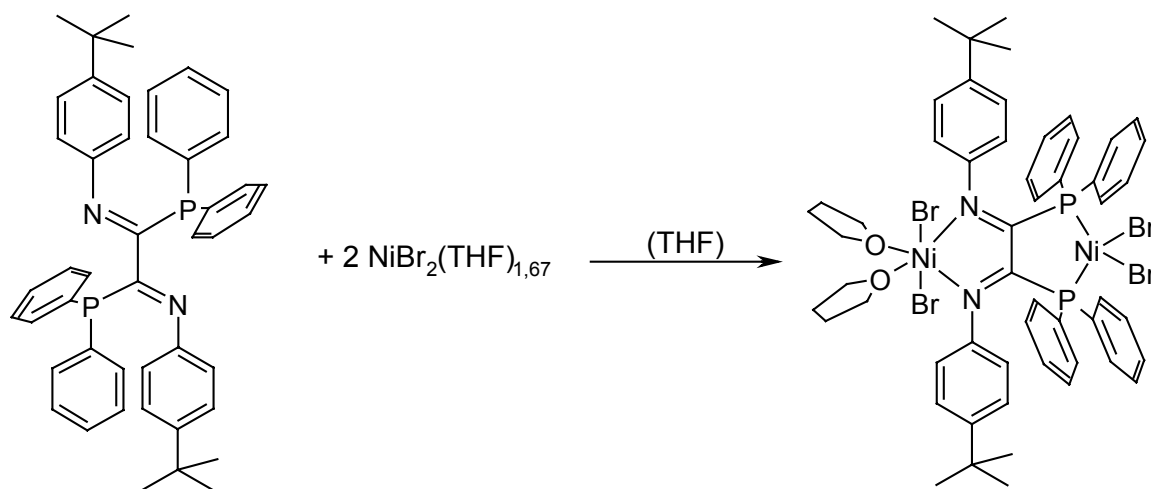


eine Austauschreaktion, die zur Bildung des Einkernkomplexes **2** führt. Die Bildung von Koordinationspolymeren oder -oligomeren durch Abspaltung weiterer Carbonylliganden am Mo(CO)<sub>4</sub>-Komplexrumpf bei Angebot eines überschüssigen Liganden konnte nicht beobachtet werden.

### 2.2.3. Reaktion von **1c** mit Nickelbromid, Synthese des Zweikernkomplexes **4**

Ein Metall, welches eine Koordination an beide Phosphoratome bevorzugen sollte, stellt das Nickel(II)-Zentrum dar.

Setzt man den Liganden **1c** mit NiBr<sub>2</sub>(THF)<sub>1,67</sub> oder NiBr<sub>2</sub>(DME)<sub>2</sub> um, so läuft die in Schema 8 dargestellte Reaktion ab, die zum Zweikernkomplex **4** führt.



Schema 8: Bildung eines dinuclearen Nickelkomplexes



Der gebildete Komplex ist bei tiefen Temperaturen so schwer löslich, dass er nach Ablauf der Reaktion schnell ausfällt. Aufgrund des Paramagnetismus des Komplexes konnten keine NMR- Spektren erhalten werden.

Die Elementaranalyse belegt, das der Komplex unter den gewählten Bedingungen mit zwei Mol THF auskristallisiert.

Das Massenspektrum (FAB in nba) weist als Peak mit der höchsten Massenzahl den Peak  $(M-Br_3Ni(THF)_2)^+$  aus. Weitere wichtige Peaks sind die bei  $m/z = 688$  ( $Ligand^+$ ) und bei  $m/z = 344$  ( $Ligand/2^+$ ).

Einkristalle der Verbindung **4** wurden aus THF erhalten, die durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurden. Danach hat sich ein Zweikernkomplex gebildet, bei dem ein Nickelbromidfragment an die Diazadieneinheit koordiniert und ein weiteres Nickelbromidfragment an die Diphosphineinheit des Liganden gebunden ist.

Abb. 8 zeigt die Molekülstruktur des Komplexes.

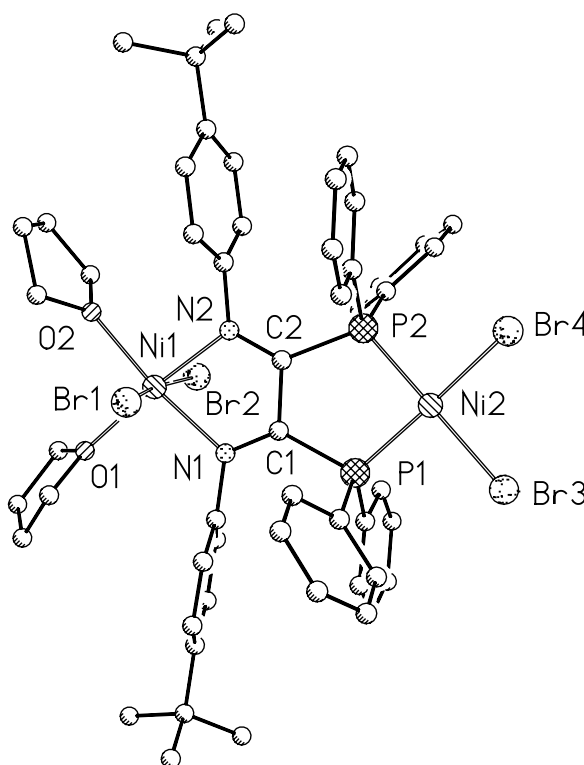


Abb. 8: Molekülstruktur des Zweikernkomplexes **4**

Das Nickelatom (Ni1) ist von zwei THF-Molekülen, zwei Bromoliganden und einem N,N'-Chelatliganden umgeben, also sechsfach koordiniert. Das zweite Nickelatom (Ni2) ist durch zwei Bromoliganden und dem P,P'-Chelatliganden vierfach koordiniert. Ni1 befindet sich im Mittelpunkt eines verzerrten Oktaeders, das von N1, N2, O1, O2, Br1 und Br2 gebildet wird. Der Diederwinkel zwischen N1, Ni1, N2 und O1, Ni1, O2 beträgt

3,00(13)°. Die Fläche ist also nahezu eben. Die Bromatome Br1 und Br2 befinden sich im Winkel von 86,34(9)° (N2-Ni1-Br1) oberhalb bzw. im Winkel von 87,53(9)° unterhalb dieser Fläche. Der Winkel zwischen Br1, Ni1 und Br2, der im idealen Oktaeder 180° betragen müsste, beträgt hier 171,02(3)°. Den größten Unterschied zum regelmäßigen Oktaeder stellt der Winkel zwischen N1, Ni1 und N2 dar, der mit 78,62(13)°, gemessen am Idealfall von 90°, sehr gestaucht ist. Dieser Winkel wird vom Liganden vorgegeben und ist somit Grund für die Verzerrung des Oktaeders.

Das zweite Nickelatom (Ni2) befindet sich in einer verzerrt planar quadratischen Umgebung. Der Winkel P1-Ni2-P2 wird vom Liganden vorgegeben und ist mit 90,56(4)° nahezu ideal. Die Verzerrung resultiert aus dem erheblichen sterischen Anspruch der Reste am Phosphor. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen P1, Ni2, P2 und Br3, Ni2, Br4 zeigt mit 15,60(4)° eine deutliche Abweichung von der Planarität, ebenfalls resultierend aus dem sterischen Anspruch der Phenylreste am Phosphor und der Größe des Nickelatoms. Daraus erklären sich auch die Verzerrungen aller anderen Winkel.

Auch im Liganden sind Veränderungen aufgetreten. So sind die Winkel N1-C1-P1 bzw. N2-C2-P2 im Komplex mit 129,4(3)° und 129,5(3)° im Gegensatz zum freien Liganden mit 126,15(14)° etwas aufgeweitet. Die Bindungslänge C1-C2 ist mit 1,495(5) Å im Unterschied zum Liganden mit 1,514(3) Å praktisch nicht verkürzt. Die Verdrehung der Molekülhälften zueinander (Torsionswinkel) ist mit 5,70(3)° minimal geworden.

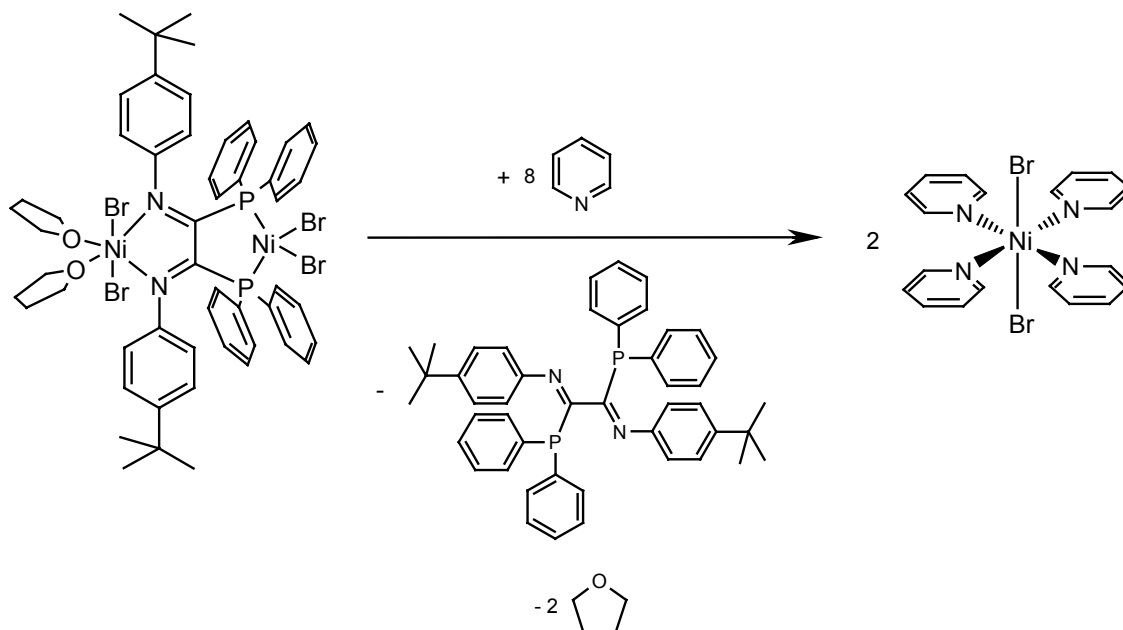
*Tabelle 4: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°)*

Ni1-Br1	2,5377(6)	C1-C2	1,495(5)	N1-Ni1-N2	78,62(13)
Ni1-O1	2,105(3)	C1-N1	1,287(5)	P1-Ni2-P2	90,56(4)
Ni1-N1	2,076(3)	C1-P1	1,854(4)	C1-C2-N2	116,3(3)
Ni2-Br3	2,3251(7)	C2-N2	1,278(5)	C1-C2-P2	114,2(3)
Ni2-P1	2,1319(11)	O1-O2-Ni1-N1-N2	3,00(13)	C2-C1-N1	116,0(3)
N2-C2-C1-N1	5,70(3)	P2-P1-Ni2-Br3-Br4	15,60(4)	C2-C1-P1	114,6(3)

### 2.2.3.1. Reaktion des Zweikernkomplexes 4 zum Einkernkomplex 5

Nach Auflösen des Zweikernkomplexes 4 in Pyridin kristallisiert in der Kälte bei –20 °C nicht wieder der Ausgangskomplex aus, sondern es werden hellgrüne Kristalle erhalten, deren Festkörperstruktur durch Kristallstrukturanalyse ermittelt werden konnte. Nach

Ausweis dieser Strukturanalyse liegt der Komplex  $(\text{pyridin})_4\text{NiBr}_2$  vor, der bereits bekannt ist<sup>65,66</sup> und der Nickel in oktaedrischer Umgebung enthält.



Schema 9: Reaktion von Komplex 4 mit Pyridin

Schema 9 zeigt, dass die beiden Bromoliganden in trans-Position stehen, d. h., das Nickel(II)-Zentralion ist von vier Pyridinmolekülen umgeben, die die Ecken eines Quadrats besetzen. Diese Reaktion belegt, dass im Überschuss angewendetes Pyridin zumindestens teilweise das Nickel(II)-Zentrum aus dem Chelatkomplex verdrängen kann. Auch bei einer anderen Reaktion des Zweikernkomplexes **4** wird Nickel(II)bromid eliminiert, dann nämlich, wenn der Komplex **4** in THF erwärmt wird. Dabei löst er sich auf, und nach einiger Zeit fällt aus dieser Lösung bei Raumtemperatur eine violette Verbindung aus, die kristallin erhalten werden konnte. Obwohl die Kristallqualität dieser isolierten Kristalle nicht gut war, konnte durch eine Kristallstrukturanalyse ein Strukturmotiv der Verbindung erhalten werden. Wie Abb. 9 ausweist ist die violette Verbindung ein chelatligandfreier Komplex, dem die Zusammensetzung  $\text{NiBr}_2(\text{THF})_{1,67}$  zukommt.

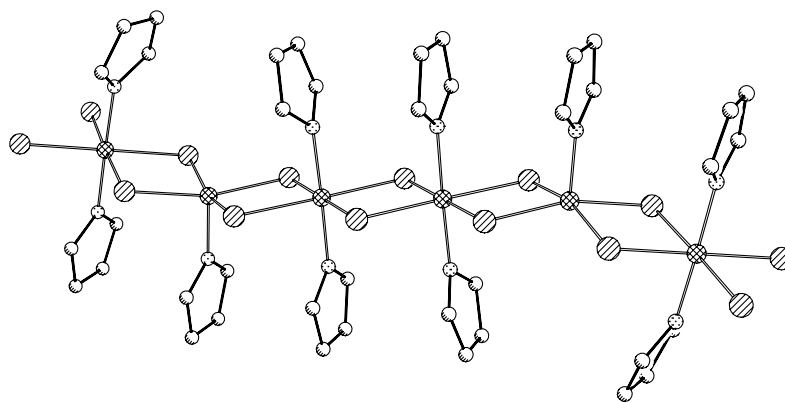


Abb. 9 Strukturmotiv von  $\text{NiBr}_2(\text{THF})_{1,67}$

Abb. 9 zeigt, dass im Festkörper polymere Ketten ausgebildet werden, die im Prinzip aus trinuclearen Einheiten bestehen. In ihnen sind die Nickelatome durch jeweils zwei Brombrücken miteinander verknüpft. Das Besondere an dieser Kette ist, dass zwei der drei Nickelatome jeweils zwei Moleküle THF koordinieren, so dass für diese beiden Ni(II)-Zentren eine oktaedrische Koordination resultiert. Ein Nickelatom dieser Dreiereinheit koordiniert jedoch nur ein THF-Molekül. Umgeben von weiteren vier Bromoliganden liegt dieses Zentralatom also in einer quadratisch-pyramidalen Umgebung vor.

Die Verknüpfung der Einheiten erfolgt nunmehr so, dass alternierend ein THF-Molekül über der Fläche der vier Bromatome und eines unter dieser Fläche steht. Daraus resultiert die Summenformel  $\text{NiBr}_2(\text{THF})_{1,67}$  für die isolierte violette Verbindung, dessen Struktur bisher unbekannt war.

Aus der nach Filtration des  $\text{NiBr}_2(\text{THF})_{1,67}$  erhaltenen klaren Reaktionslösung kristallisierten nach Abkühlen der Lösung auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  braune Kristalle der Komplexverbindung **5** aus, die auch in Form von Einkristallen gewonnen werden konnten. Eine Kristallstrukturanalyse von Verbindung **5** weist aus, dass sich ein Einkernkomplex gebildet hat, dessen Molekülstruktur in Abb. 10 wiedergegeben ist. Danach ist das noch im Komplex enthaltene Nickelzentrum an die beiden Phosphoratome gebunden; das heißt, dass ursprünglich an der 1,4-Diazadieneinheit koordinierte  $\text{NiBr}_2$  wird beim Erwärmen in THF eliminiert, so dass aus dem Zweikernkomplex **4** die Einkernverbindung **5** entsteht.

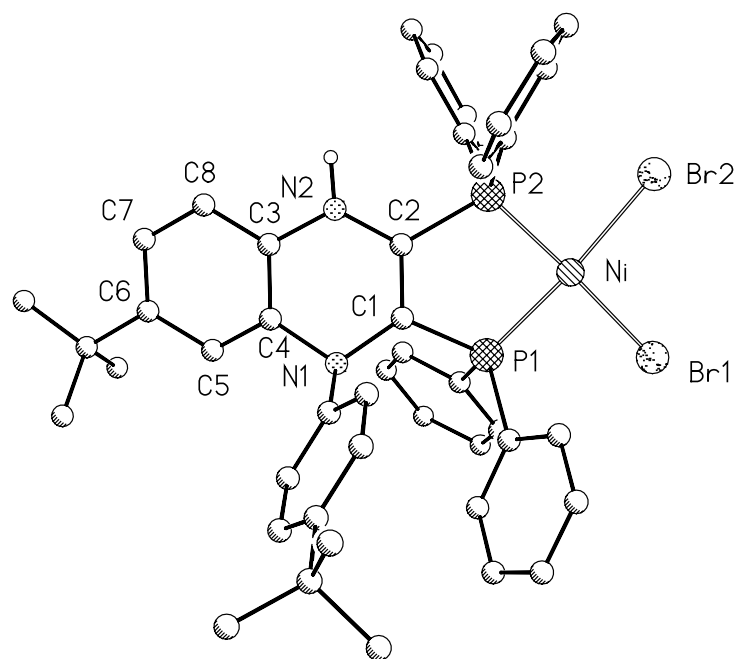


Abb. 10: Molekülstruktur von Komplex 5

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°)

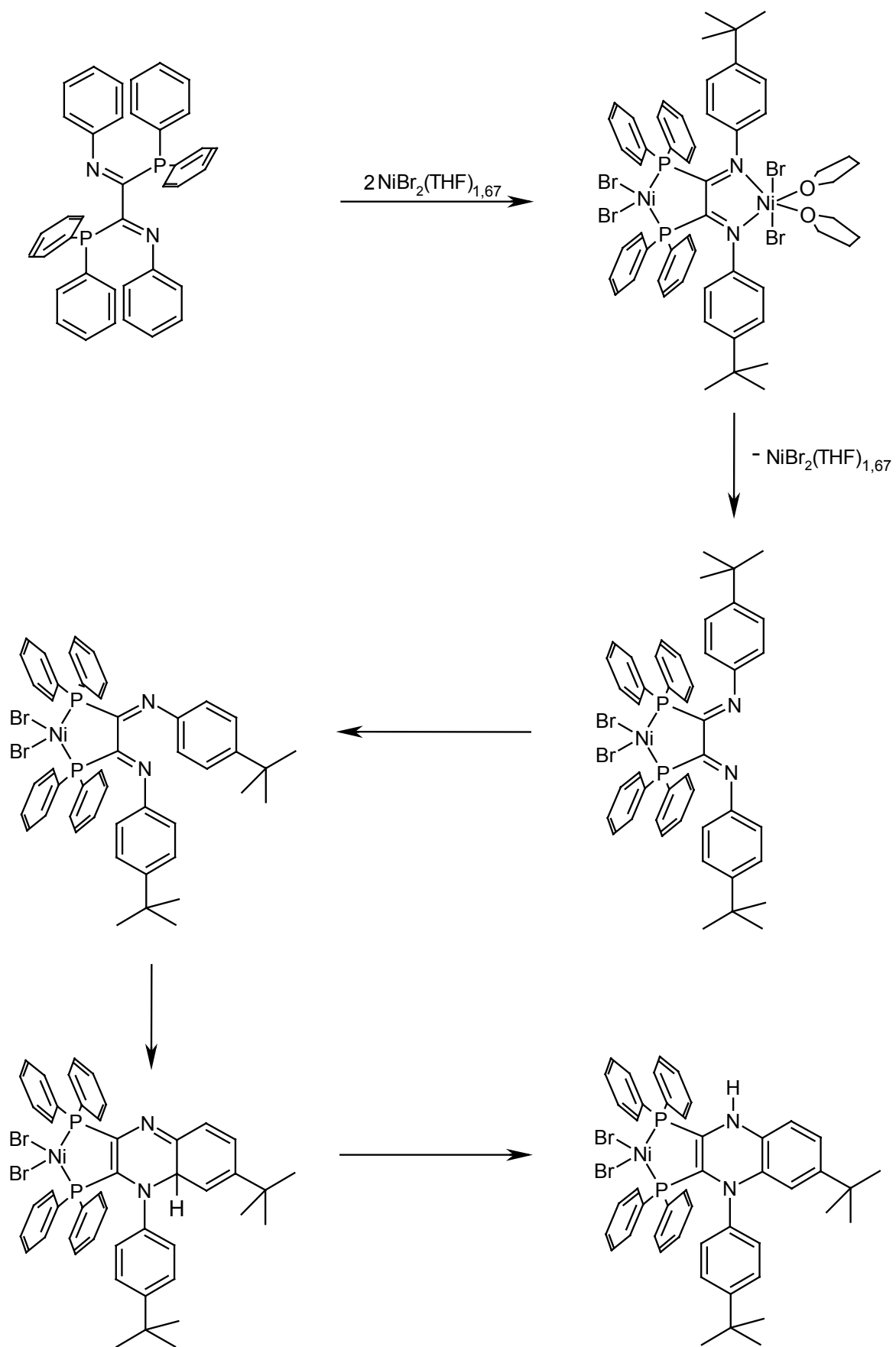
Ni-Br1	2,3315(12)	C1-C2	1,338(9)	Br1-Ni-Br2	87,42(6)	C1-N1-C4	110,5(5)
Ni-P1	2,143(2)	C1-N1	1,440(9)	P1-Ni-P2	87,99(7)	C1-N1-C13	115,7(5)
Ni-P2	2,141(2)	C2-N2	1,377(9)	C1-C2-P2	116,7(5)	C2-C1-N1	122,0(6)
P1-C1	1,807(7)	N2-C3	1,402(9)	C2-C1-P1	116,9(5)	C2-N2-C3	117,1(6)
P2-C2	1,817(7)	N1-C4	1,469(8)	C1-C2-N2	120,3(6)	Br1-Br2-Ni-P1-P2	2,90(6)

Das im Komplex verbleibende Nickel(II)-Zentrum hat planare Geometrie und ist von zwei Phosphor-Donoratomen und zwei Bromoliganden umgeben. Bindungslängen und -winkel sind nur wenig verschieden von denen, die im Zweikernkomplex 4 gefunden wurden (vergl. Tab. 3 und 4). Der Diederwinkel zwischen P1, Ni, P2 und Br1, Ni, Br2 beträgt nur noch 2,90(6)°.

Wichtigster Befund der Strukturanalyse ist jedoch, dass eine tiefgreifende Veränderung des organischen Liganden in Verbindung 5 eingetreten ist. Aus der 1,4-Diazadieneinheit hat sich durch eine intramolekulare Reaktion mit einem N-*p-tert*-Butylphenylsubstituenten ein Chinoxalinring gebildet. Der Bindungsabstand C1-C2 von 1,338(9) Å zeigt außerdem, dass sich eine Doppelbindung ausgebildet hat, d. h. aus der 2,3-Bis(diphenylphosphino)-ethan-Einheit ist eine 2,3-Bis(diphenylphosphino)-ethen-Einheit entstanden. Dafür sind die Bindungslängen von C1 zu N1 und von C2 zu N2 mit 1,440(9) Å und 1,377(9) Å

gegenüber denen des Zweikernkomplexes **4** (1,278(5) Å und 1,287(5) Å) und gegenüber der des freien Liganden **1c** (1,272(3) Å) deutlich aufgeweitet und stellen nunmehr Einfachbindungen dar. Die Bindungen zwischen N2 und C3 bzw. N1 und C4 sind nach wie vor mit 1,402(9) Å bzw. 1,469(8) Å Einfachbindungen. Die Bindungslängen im substituierten Phenylrest, an dem die Bindungsknüpfung zum benachbarten Stickstoffatom erfolgte, zeigen dessen Aromatizität, obwohl die Bindung zwischen C5 und C6 mit 1,409 Å etwas aufgeweitet ist.

Die Reaktion des binuclearen Komplexes **4** zum mononuclearen Nickelkomplex **5** lässt sich anhand von Schema 10 erklären. Danach wird zunächst in warmen THF  $\text{NiBr}_2(\text{THF})_{1,67}$  aus der 1,4-Diazadieneinheit des Zweikernkomplexes **4** eliminiert; ferner dreht sich der *tert*-Butylphenylrest auf Grund sterischer Restriktionen - wie in Schema 9 dargestellt – so, dass er diesem sterischen Druck ausweicht und eine Position einnimmt, aus der eine [4+2]-Cycloadditionsreaktion mit der nicht mehr durch Komplexbildung geschützten 1,4-Diazadieneinheit erfolgen kann. Dabei bildet sich zunächst als Zwischenprodukt das in Schema 10 dargestellte Ringschlussprodukt, das einen ankondensierten Cyclohexa-1,3-dienring enthält. Aus diesem bildet sich in einer nachfolgenden Tautomerisierungsreaktion unter gleichzeitiger Bildung des stabilen Chinoxalinrings der Benzolring zurück.



Schema 10: Reaktion des Zweikernkomplexes 4 zum Einkernkomplex 5

## 2.4. Direktsynthese des Einkernkomplexes 5

Aus dem experimentellen Befund, wonach sich aus dem Zweikernkomplex **4** der Einkernkomplex **5** durch einfaches Erwärmen in THF bildet, kann geschlossen werden, dass sich der mononucleare Komplex **5** auch bilden sollte, wenn der Ligand **1c** im Molverhältnis 1:1 mit Nickelbromid THF-Addukt umgesetzt und anschließend erwärmt wird. Tatsächlich ist das der Fall. Es bilden sich ebenfalls die braunen Kristalle von Verbindung **5**. Um die Reinheit dieser Verbindung zu erhöhen, empfiehlt es sich in diesem Fall, den erhaltenen Komplex aus Methanol umzukristallisieren.

Aus dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieses Komplexes (Abb. 11) geht hervor, dass im Unterschied zum freien Liganden **1c** (ein  $^{31}\text{P}$ -Signal bei 5,04 ppm) und auch im Gegensatz zum symmetrischen Molybdän(0)-Zweikernkomplex **3** (ein  $^{31}\text{P}$ -Signal bei 82,5 ppm) zwei Dubletts bei 50,24 ppm und 41,62 ppm auftreten. Beide besitzen die gleichen Kopplungskonstanten von 83 Hz, d. h. sie sind miteinander gekoppelt. Der  $^{31}\text{P}$ -Phosphorsignalsatz ist also verdoppelt, was dafür spricht, dass die in Abb. 10 wiedergegebene Molekülstruktur auch in Lösung erhalten bleibt.

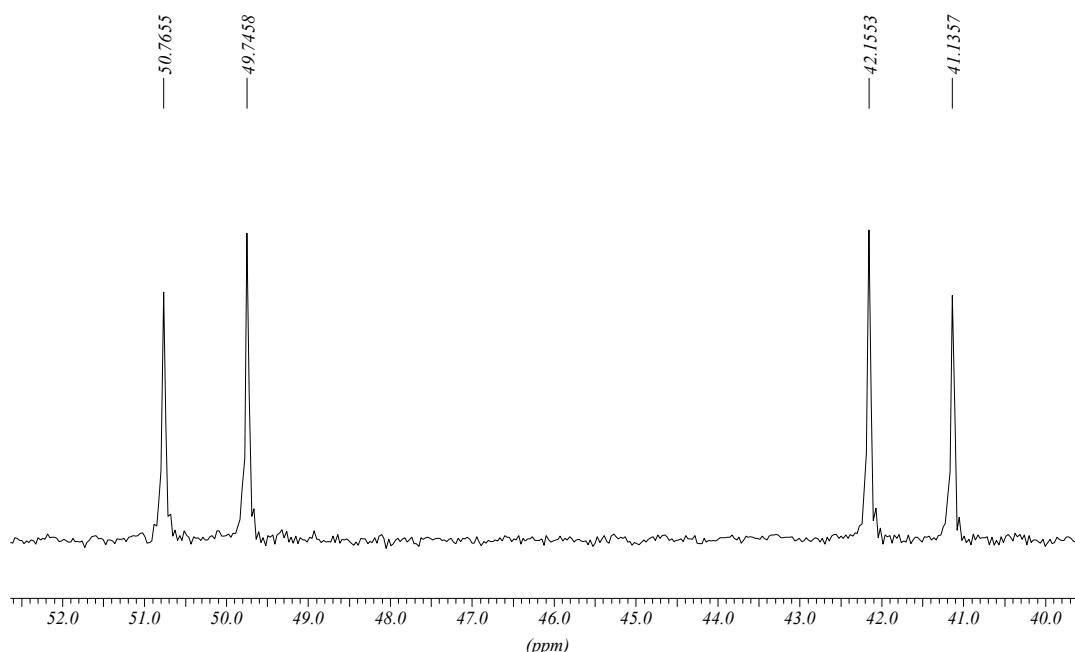


Abb. 11:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Komplex **5**

Das lässt sich auch aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 60 °C in deuteriertem THF entnehmen. Hier wird das NH-Proton aus dem Aromatenbereich bei 6,63 ppm als Singulett separierbar (Abb.12).



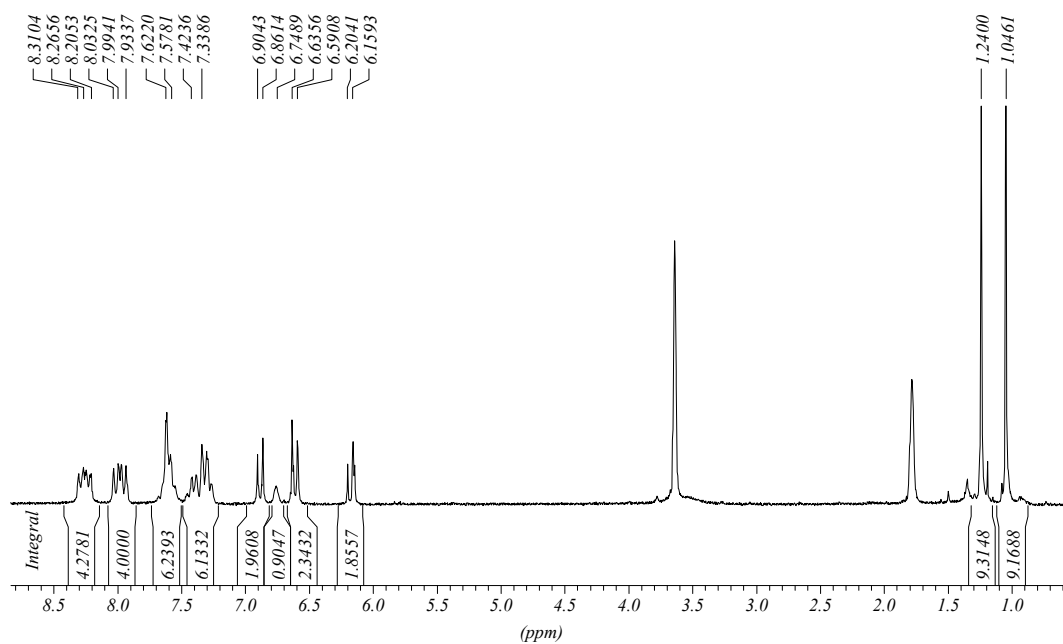


Abb. 12:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum 60 °C von Komplex **5**

Ein gekoppeltes  $^1\text{H}$ -( $^{13}\text{C}$ )-NMR-Spektrum zeigt keine Verbindung dieses Protons zu einem Kohlenstoffatom, wie in Abb. 13 zu erkennen ist.

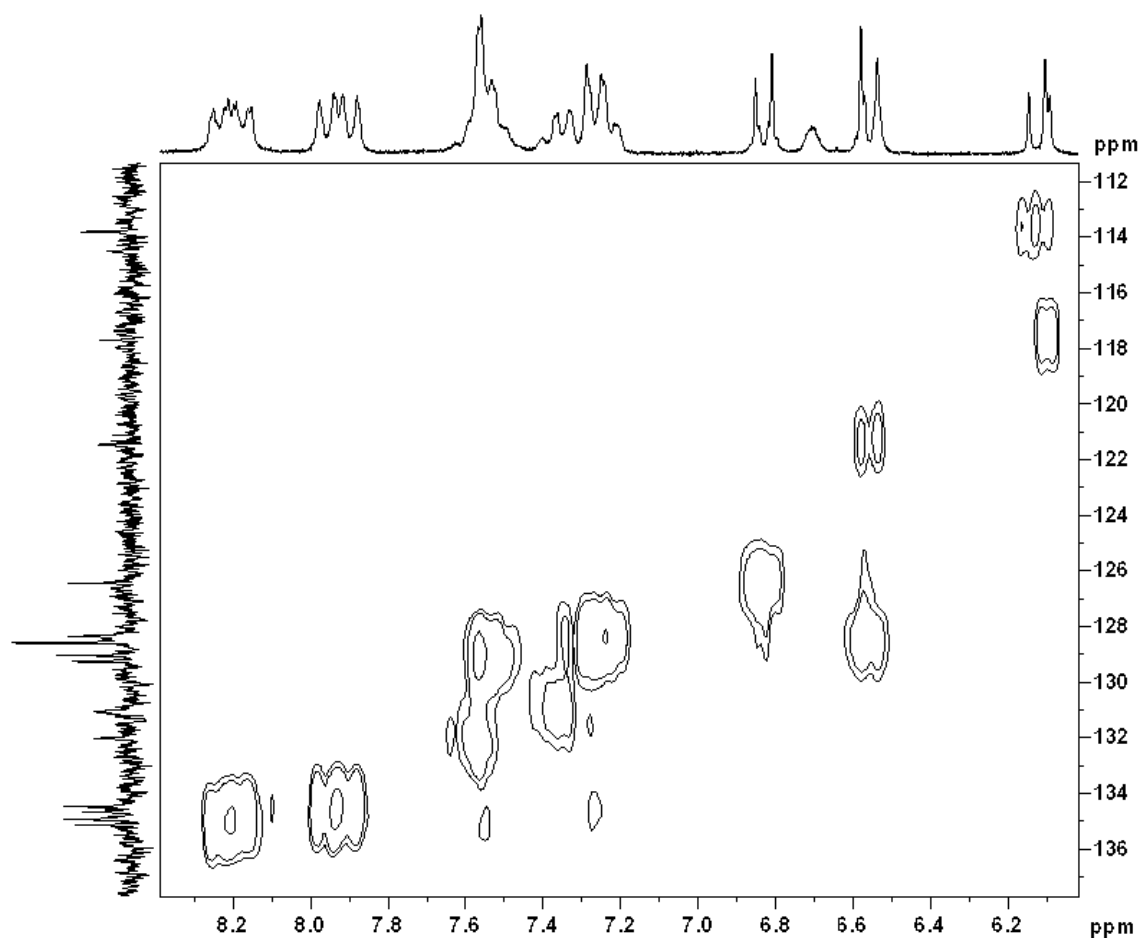


Abb 13:  $^1\text{H}$ -( $^{13}\text{C}$ )-Spektrum von Komplex **5**

Versetzt man die Lösung mit einem Tropfen  $\text{CD}_3\text{OD}$ , findet ein Wasserstoff- Deuterium-Austausch statt, so dass das NH-Signal verschwindet.

Im Massenspektrum ist mittels chemischer Ionisierung der Molpeak des Komplexes bei  $m/z = 908$  detektierbar (siehe Abb. 14). Der Vergleich des Isotopenmusters mit einem berechneten der Zusammensetzung  $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{P}_2\text{Br}_2\text{Ni}$  ergibt Identität (vgl. Abb.15).

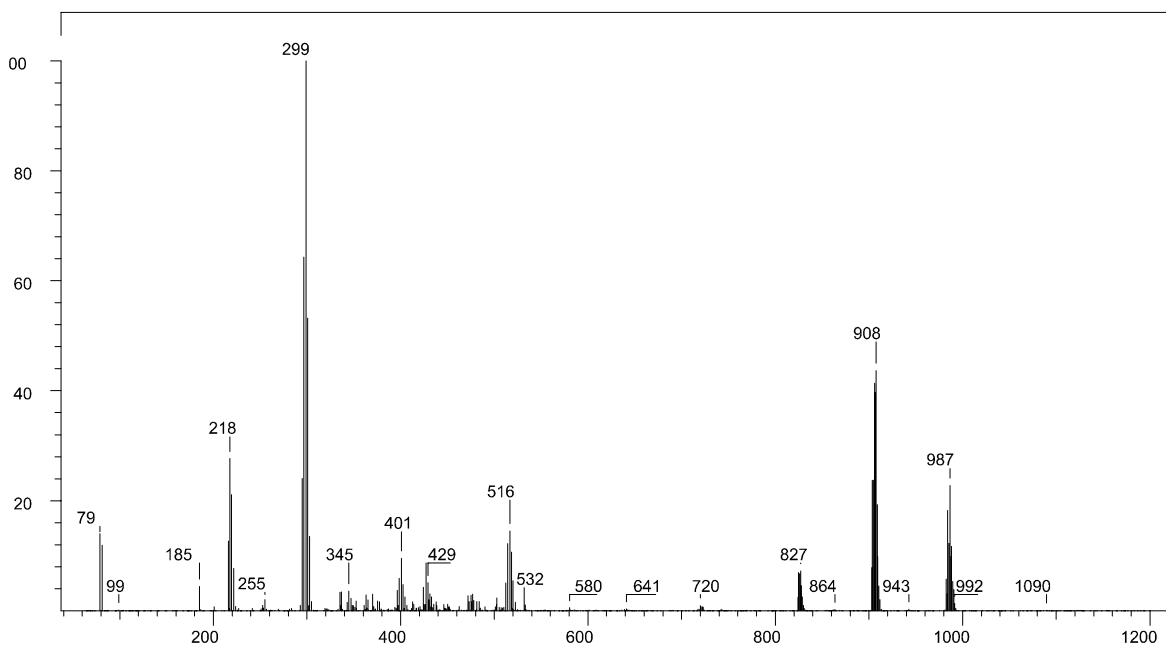


Abb. 14: Massenspektrum von Komplex 5

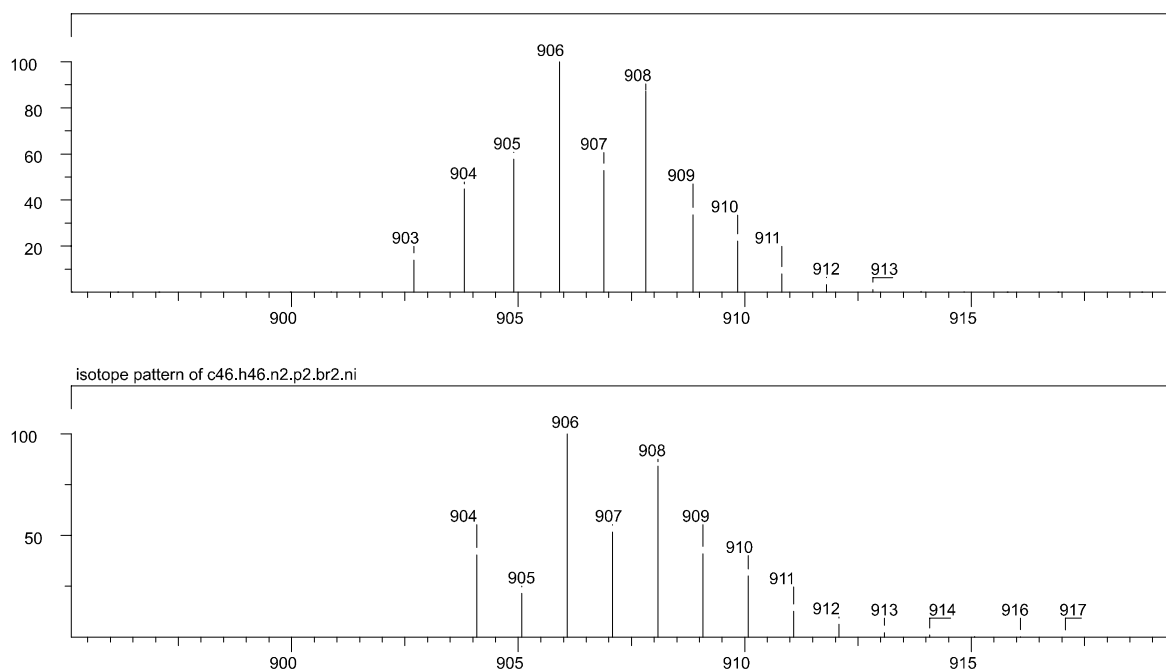


Abb. 15: Isotopenmuster des Molpeaks von Komplex 5 (oben: gemessen; unten: berechnet)

Verbindung **5** enthält einen Chinoxalinring an der Peripherie der Bis(diphenylphosphino)-ethyleneinheit, die an ein Nickel(II)-Zentrum gebunden ist. Dieser Ringschluss kann nur durch eine metallinduzierte, selektiv verlaufende [4+2]-Cycloaddition eines Benzolrings, der am Iminstickstoffatom als Substituent fungiert, mit der 1,4-Diazadieneinheit erklärt werden. In dieser Reaktion fungiert der Benzolring als Dihetero-Dienophil.

Es erhebt sich nun die Frage, in welcher Weise diese Ringschlussreaktion, auf die später noch einmal genauer eingegangen wird, durch unterschiedliche Metalle und unterschiedliche koordinative Umgebungen der Metalle beeinflusst werden kann und ob sich bei Änderung des sterischen Anspruchs der N-Substituenten der Reaktionsverlauf ändert. Insbesondere bei Verwendung von Verbindung **1d** als Liganden, der zwei N-Mesitylsubstituenten enthält, sollte es wahrscheinlich schwieriger sein, diesen Ringschluss zu erreichen, zumal die nachfolgende Tautomerisierungsreaktion (vgl. Schema 10) nicht möglich ist.

#### **2.2.4.1. Vergleich der Komplexbildung des Liganden 1c mit Nickel(II), Palladium(II) und Platin(II)**

Um zu untersuchen, ob die größeren Metalle Palladium(II) und Platin(II), die die gleiche  $d^8$ -Elektronenkonfiguration wie Nickel(II) besitzen, in analoger Weise wie Nickel(II) reagieren, wurde der Ligand **1c** mit  $(cod)PtCl_2$  und  $(AN)_2PdCl_2$  umgesetzt. Diese Reaktionen erfolgten unter analogen Bedingungen bei Raumtemperatur in THF wie bei der Umsetzung mit  $NiBr_2(THF)_{1,67}$ . Bei diesen Reaktionen konnte die Bildung von Zweikernkomplexen nicht nachgewiesen werden. Aus den Reaktionsmischungen wurden lediglich die Einkernkomplexe **6** und **7** isoliert, die in sehr guten Ausbeuten gewonnen werden konnten.

**6** und **7** sind isostrukturell mit der Ni(II)-Verbindung **5**, wie die Röntgenstrukturanalysen von Einkristallen ausweisen. Folgende isolierten und strukturell charakterisierten Komplexverbindungen können daher hinsichtlich ihrer relevanten Bindungslängen und -winkel miteinander verglichen werden:

Verbindung **5**:         $[(1c\text{-Ring})] NiBr_2$         (braune Kristalle)

Verbindung **6**:         $[(1c\text{-Ring})] PdCl_2$         (braune Kristalle)

Verbindung **7**:         $[(1c\text{-Ring})] PtCl_2$         (gelbe Kristalle)

In allen drei Fällen sind die Metalle über den P,P-Donorsatz an das Metallatom koordiniert. Die Molekülstrukturen von **6** und **7** sind in Abb. 16 dargestellt.

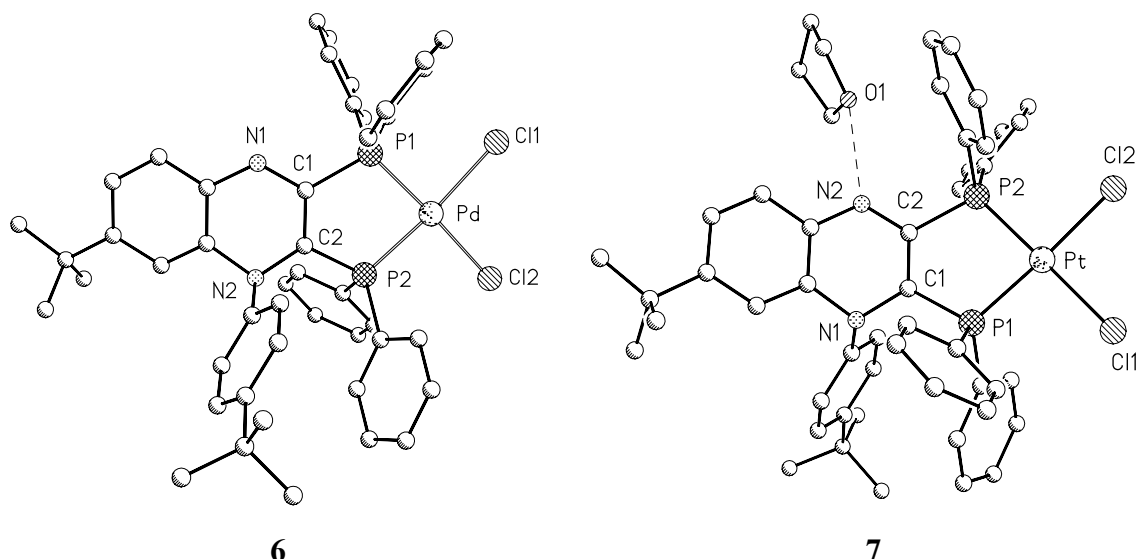


Abb. 16: Molekülstrukturen des Pd-Komplexes **6** und des Pt-Komplexes **7**

Zwischen den Strukturen bestehen nur geringfügige Unterschiede, die durch die unterschiedliche Größe der Metalle erklärt werden können. Der Diederwinkel im NiBr<sub>2</sub>-Komplex **5** z. B. beträgt 2,9° und erniedrigt sich im PdCl<sub>2</sub>-Komplex **6** auf 2,0° sowie im PtCl<sub>2</sub>-Komplex **7** auf 1,5°. Die Größe des Zentralatoms wirkt sich auch auf die Winkel P1-M-P2 aus. Hervorzuheben ist, dass im PtCl<sub>2</sub>-Komplex **7** ein THF-Molekül über eine Wasserstoffbrücke an das NH-Proton gebunden ist (Abstand N2-O1 = 2,842(6) Å).

Auch in den <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren werden charakteristische Unterschiede gefunden. So liegen die Signale für die koordinierten P-Atome für **5** bei 50,24 und 41,62 ppm, für **6** bei 43,54 und 37,67 ppm und für den Pt-Komplex **7** bei 25,05 und 20,16 ppm. Darüber hinaus sind auch die Kopplungskonstanten unterschiedlich. Im Nickel-Komplex **5** beträgt die Kopplungskonstante 83 Hz, im Palladium-Komplex **6** 46 Hz und im Platin-Komplex **7** 12 Hz.

Aus diesen experimentellen Befunden kann geschlossen werden, dass die Größe des Metalls auf die periphere Ringschlussreaktion zum Chinoxalinderivat an sich nur einen geringfügigen Einfluss hat. In allen Fällen ist die Bis(diphenylphosphino)ethyleneinheit an die Metalle gebunden, alle Metallzentren liegen erwartungsgemäß in planar-quadratischer Umgebung vor und der Chinoxalinring, der sich als Ergebnis der Ringschlussreaktion in allen drei Fällen bildet, hat erwartungsgemäß eine völlig gleichartige Struktur.

### 2.2.5. Reaktion von Nickel(II)-bromid mit dem Liganden **1d**

Im Unterschied zum Liganden **1c** stellt das bis(diphenylphosphino)-substituierte 1,4-Diazadien **1d** eine Verbindung dar, bei der ein Wasserstoffatom am ortho-Kohlenstoff des aromatischen N-Substituenten fehlt. Andererseits enthält **1d** eine sterisch anspruchsvolle 1,4-Diazadieneinheit, fungieren doch zwei Mesitylgruppen als N-Substituenten. Die interessante Frage war, ob auch bei diesem Liganden **1d** eine Ringschlussreaktion nach erfolgter Koordination des Metalls an den P,P-Donorsatz möglich ist, obwohl der gebildete Cyclohexa-1,3-dienring sich nicht durch nachfolgende Tautomerisierung zum aromatischen Ring stabilisieren kann, wie das in Schema 9 für die Reaktion mit dem Liganden **1c** gezeigt ist. Falls eine Ringschlussreaktion erfolgt, müsste sich daher der gebildete Komplex auf der Stufe der Cyclohexa-1,3-dien- Einheit an der Peripherie des Komplexes stabilisieren, wie Schema 10 ausweist, oder gegebenenfalls in anderer Weise als durch Protonenwanderung weiterreagieren.

Unter analogen Bedingungen, wie bei der Herstellung von Komplex **5** beschrieben, wurde die Reaktion zwischen  $\text{NiBr}_2(\text{THF})_{1,67}$  und **1d** bei Raumtemperatur in THF durchgeführt. Nach anschließendem Erwärmen lässt sich aus der Reaktionsmischung der Einkernkomplex **8** isolieren, der als schwerlösliche Verbindung bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  ausfällt.

Die Elementaranalysen der Verbindung **8** ergeben eine Zusammensetzung  $(\mathbf{1d})\text{NiBr}_2 \cdot 0,5\text{ THF}$ .

Von Komplex **8** wurde ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in THF-D8 bei Raumtemperatur aufgenommen (Abbildung 17). Es wurde wieder das Auftreten eines Dublett von Dubletts beobachtet. Die Signale liegen bei 61,13 ppm ( $J = 78\text{ Hz}$ ) und 45,81 ppm ( $J = 78\text{ Hz}$ ), ein Zeichen dafür, dass zwei chemisch nicht äquivalente Phosphoratome, die beide an das Nickelatom gebunden sind, miteinander koppeln. Das Auftreten zweier Signale und deren Kopplung lässt sich nur durch eine erfolgte Ringschlussreaktion erklären.

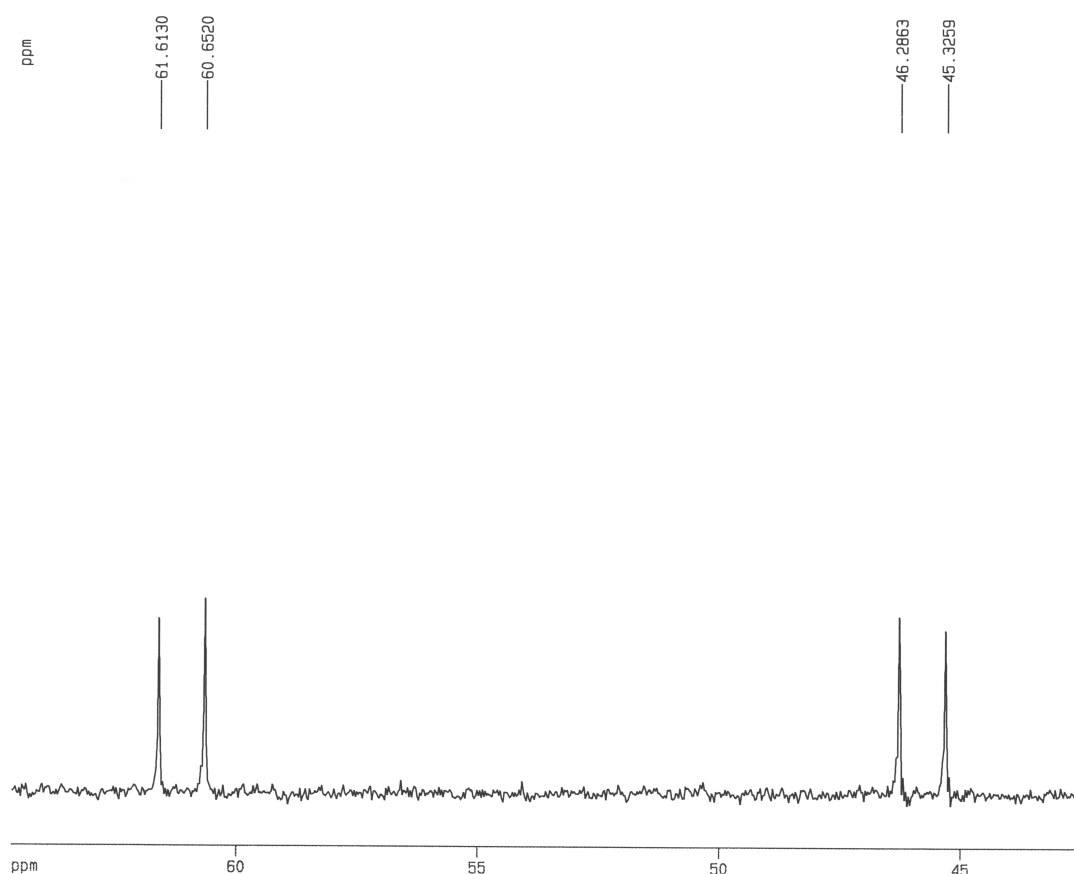


Abb. 17:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Komplex **8** in THF-D8

Im  $^1\text{H}$ -NMR- Spektrum in THF-D8 (siehe Abbildung 18) treten sechs verschiedene Signale für die Methylgruppen auf. Das bedeutet, dass sich sämtliche Methylgruppen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden. Für den Mesitylrest, der an der Ringschlussreaktion beteiligt ist, war das voraussehbar, für den Mesitylrest, der als Substituent an einem Stickstoffatom fungiert, bedeutet das, dass für ihn eine Rotationsbarriere existiert, so dass die Identität der im freien Liganden äquivalenten o-Methylgruppen aufgehoben wird. Dafür spricht auch der Unterschied der beiden Signale für die m-Protonen.

Anhaltspunkte dafür, dass nach erfolgter [4+2]-Cycloaddition der als Diheterodienophil fungierende N- Mesitylsubstituent kein aromatisches System mehr ist, liefern die Signale der ehemaligen m-CH- Protonen, die mit 5,04 ppm und 6,08 ppm hochfeldverschoben sind. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass sich eine substituierte Cyclohexa-1,3-dien-einheit aus der Mesitylgruppe gebildet hat.

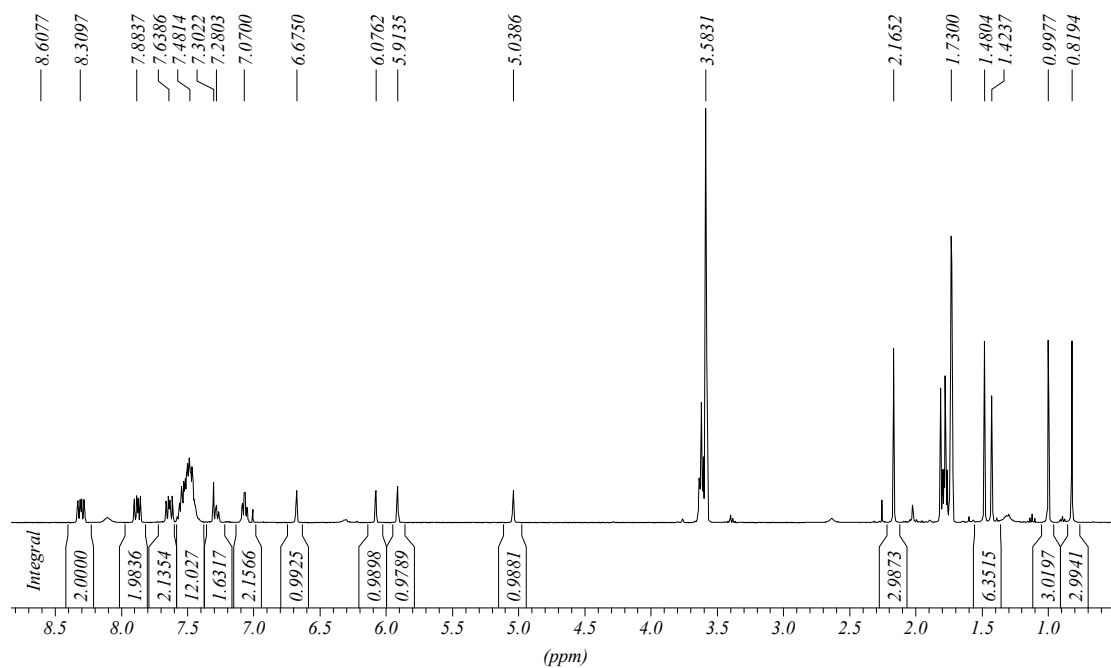


Abb. 18:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Komplex **8**

Die Molekülstruktur von Komplexverbindung **8** ist in Abb. 19 als Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse wiedergegeben.

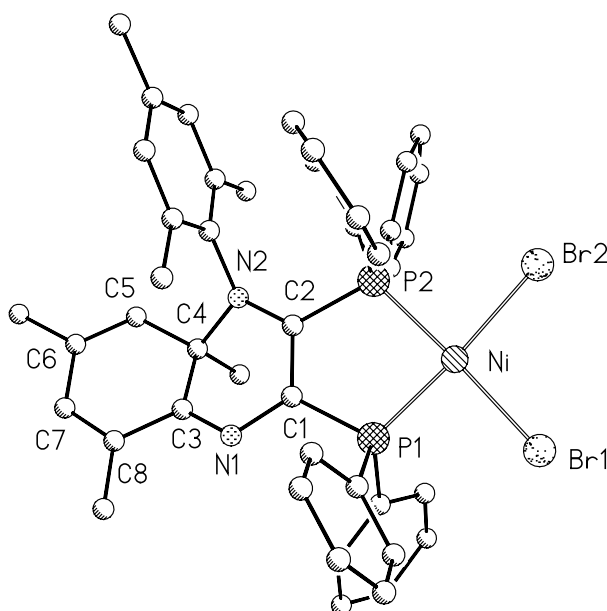


Abb. 19: Molekülstruktur von Komplex **8**

Das Nickel(II)-Zentralatom befindet sich in planar-quadratischer Umgebung und ist von zwei Phosphor- und zwei Bromoliganden umgeben. Dieses Strukturelement (P,P)NiBr<sub>2</sub> ist

im Hinblick auf die Bindungslängen und –winkel mit dem in Verbindung **5** gefundenen vergleichbar.

Der Diederwinkel zwischen P1, Ni, P2 und Br1, Ni, Br2 beträgt 5,00(2)°. Die Bindungslänge zwischen C1 und C2 liegt mit 1,379(4) Å im Bereich einer Doppelbindung. An C1 ist N1 mit 1,379(3) Å in einem Winkel von 122,3(2)° (N1-C1-C2) einfach gebunden. Ebenso handelt es sich bei der Bindung zwischen C2 und N2 mit 1,366(3) Å um eine Einfachbindung. Der Winkel zwischen N2, C2 und C1 beträgt 118,3(2)°. Die Bindung zwischen N1 und C3 (1,295(4) Å), die im freien Liganden **1d** eine Einfachbindung ist, wurde im Komplex **8** zu einer Doppelbindung.

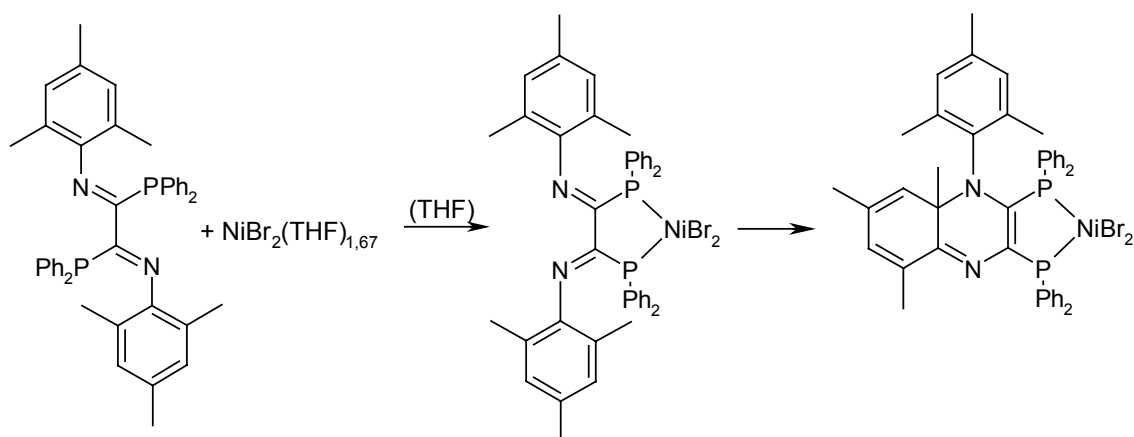
Die C-C-Bindungen des ehemaligen Mesitylrestes sind entweder verlängert und damit zu Einfachbindungen geworden, wie zwischen C3 und C8 (1,458(4) Å), zwischen C4 und C5 (1,493(4) Å), zwischen C6 und C7 (1,464(4) Å) und zwischen C3 und C4 (1,516(4) Å) oder sie sind im Vergleich zum aromatischen System verkürzt, d. h. zu Doppelbindungen geworden, wie zwischen C5 und C6 (1,334(4) Å) und zwischen C7 und C8 (1,339(4) Å). Aus dem Mesitylrest ist also ein Cyclohexa-1,3-dienring entstanden. Der Winkel zwischen C5, C4 und C3 beträgt 112,9(2)°.

Das Kohlenstoffatom, an welchem die Knüpfung der neuen Bindung erfolgte (C4) ist nunmehr sp<sup>3</sup>-hybridisiert und von den Atomen C3, C5, C9 und N2 umgeben. Da alle Reste an C4 verschieden sind, handelt es sich hierbei um ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Tabelle 6 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

*Tabelle 6: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°)*

Ni-Br1	2,3118(4)	C1-N1	1,379(3)	C6-C7	1,464(4)	P2-C2-N2	127,22(17)
Ni-Br2	2,3398(3)	C2-N2	1,366(3)	C7-C8	1,339(4)	C2-N2-C4	114,17(19)
Ni-P1	2,1314(6)	N1-C3	1,295(4)	C8-C3	1,458(4)	C1-N1-C3	116,5(2)
Ni-P2	2,1449(7)	N2-C4	1,510(3)	C3-C4	1,516(4)	N1-C3-C8	119,4(2)
P1-C1	1,788(2)	N2-C12	1,444(3)	P1-Ni-P2	88,35(2)	N2-C4-C5	110,0(2)
P2-C2	1,820(2)	C4-C5	1,493(4)	Br1-Ni-Br2	95,451(14)	C3-C4-C9	107,8(2)
C1-C2	1,379(4)	C5-C6	1,334(4)	P1-C1-N1	119,71(18)	Br1-Br2-Ni-P1-P2	5,00(2)





Schema 11: Reaktion von  $\text{NiBr}_2(\text{THF})_{1,67}$  mit **1d**

In analoger Weise reagiert auch  $\text{PdCl}_2(\text{AN})_2$  mit dem Liganden **1d** zu Komplex **9**. Dieser Komplex zeichnet sich dadurch aus, dass er nahezu unlöslich ist. Von den aus dem Reaktionsansatz ausgefallenen Kristallen konnte eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden, deren Ergebnis in Abbildung 20 zu sehen ist.

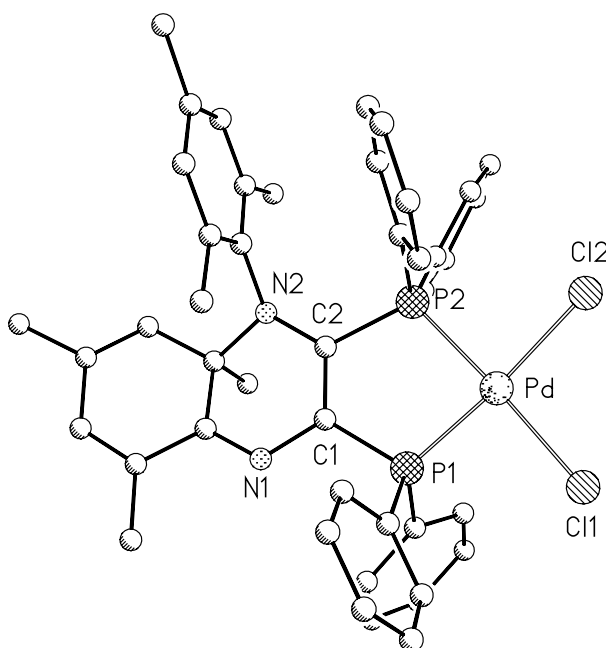
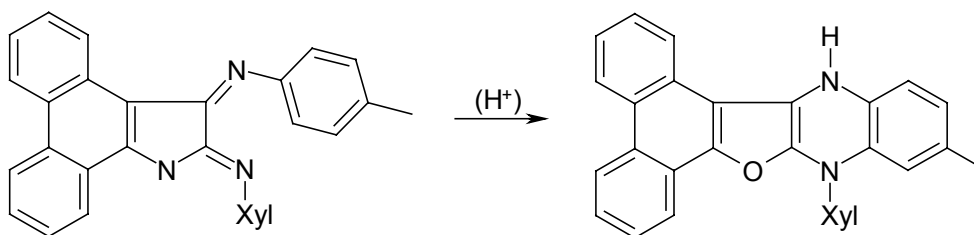


Abb. 20: Molekülstruktur von Komplex **9**

Bislang wurden nur wenige [4+2]-Cycloadditionen, bei der ein aromatisches System als Dienophil fungiert, beschrieben<sup>42,43,44,45</sup>. Capuano<sup>45</sup> beobachtete z. B. ein bei der Hydrolyse eines 2,3-Dihydro-2,3-diiminofurans mit Salzsäure/ Ethanol in der Siedehitze auftretendes Produkt, in dem ein Tolyrest, der an einem Iminstickstoffatom gebunden ist, zu dem anderen Iminstickstoffatom unter Erhalt des aromatischen Systems einen Ring

geschlossen hat. Allerdings konnte das Produkt nicht näher charakterisiert werden. Bei der Bildung dieses Produkts müssen auch noch andere Reaktionen eine Rolle spielen, wie Schema 12 zeigt.

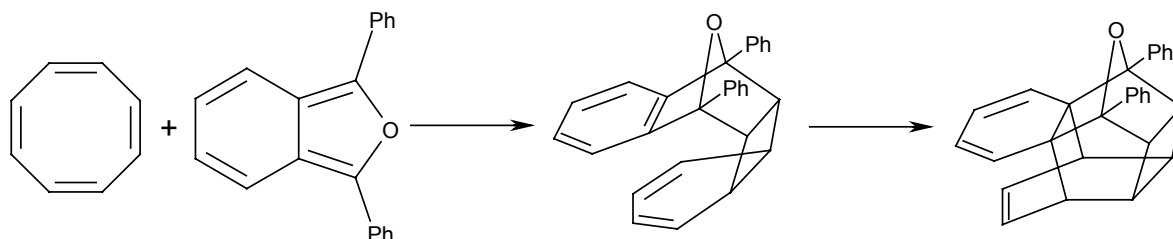
In diesem Fall bildet sich durch Tautomerisierung aus dem zunächst entstandenen Cyclohexa-1,3-dienring das aromatische System wieder aus.



Schema 12: Beispiel für eine [4+2]- Cycloaddition an einem aromatischen System

Diese Verbindung ist nur eines der vielen Produkte, die bei dieser Reaktion auftraten.

Es gibt allerdings ein Beispiel in der Literatur, in dem ein durch [4+2]-Cycloaddition gebildetes Cyclohexa-1,3-diensystem im Produkt erhalten bleibt. Die von *Saito et al.*<sup>42,43</sup> beobachtete Reaktion ist in Schema 13 dargestellt.



Schema 13: Beispiel für eine [4+2]-Cycloaddition an einem aromatischen System

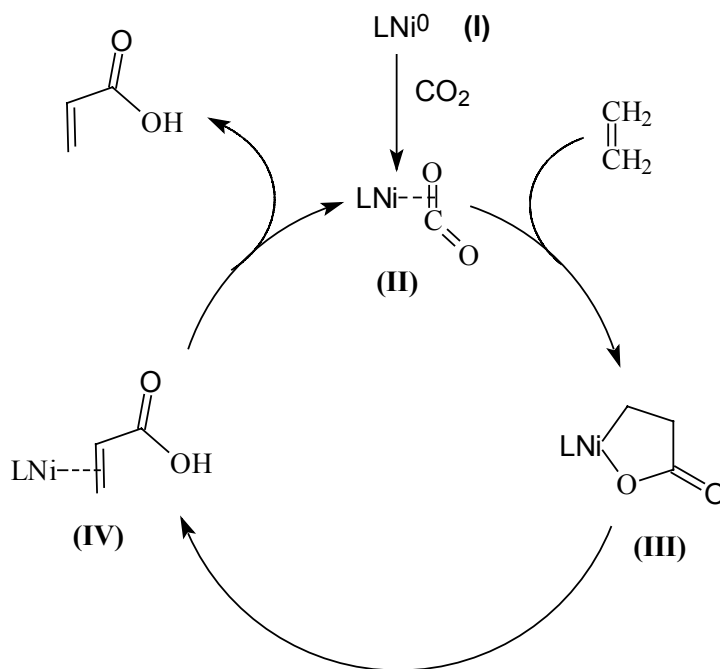
Dazu wurden beide Ausgangsstoffe, in Benzol gelöst, 72 h lang bei 200 °C in einer geschlossenen Ampulle erhitzt. Das Cycloadditionsprodukt entstand zu 28 % neben einer Vielzahl anderer Produkte. Eine Reduzierung der Reaktionstemperatur und eine Verkürzung der Reaktionsdauer wirkten sich ungünstig auf die Ausbeute und die Produktverteilung aus.

Im Unterschied zu dieser Reaktion ist die in dieser Arbeit beschriebene metallinduzierte Reaktion selektiv, sie führt nur zu einem einzigen Produkt mit quantitativem Umsatz. Sie verläuft bei Raumtemperatur und das Reaktionsprodukt kann leicht isoliert werden.

### 2.2.6. Reaktion von **1d** mit einem 1-Oxo-2-nickelacyclopentan-5-on

Im Hinblick auf die periphere Ringschlussreaktion, die nach der Koordination eines Nickel(II)-Zentrums abläuft, war auch zu untersuchen, ob die Natur der Zweitliganden am Nickel einen Einfluss auf die Ringschlussreaktion ausübt.

Um zu prüfen, ob z. B. ein weiterer Chelatring bzw. kleinere Donoratome am  $\text{NiX}_2$ -Fragment diese Ringschlussreaktion fördern oder erschweren, wurde in Zusammenarbeit mit R. Fischer<sup>41</sup> aus unserer Arbeitsgruppe der in Schema 15 gezeigte Nickelacyclus zur Reaktion mit dem Liganden **1d** eingesetzt. Mit dieser Untersuchung wurde auch ein weiteres Ziel verfolgt. Es sollte geprüft werden, wie sich die Koordination von **1d** bzw. des daraus resultierenden Ringschlussproduktes auf die Reaktivität des Metallacyclus auswirkt. Dieses Problem ist von folgendem übergeordneten Standpunkt interessant: Cyclische Nickel(II)-propionate können als Synthone zur Knüpfung neuer C-C-Bindungen eingesetzt werden, z. B. indem sie mit RX zur Reaktion gebracht werden. Außerdem können sie – wie Schema 14 zeigt – im Prinzip auch zu Acrylsäure reagieren – eine Umsetzung, die von großem Interesse wäre, wenn es gelänge, sie katalytisch zu gestalten. Um das zu erreichen, bedarf es des gezielten Designs speziell angepasster Liganden. In diesem Zusammenhang waren auch die 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadiene als potenzielle Steuerliganden von Interesse.



Schema 14: möglicher Katalysezyklus der Acrylsäuresynthese an einem Nickelzentrum

Die Bildung der Zwischenstufen **II** und **III** durch oxidative Kopplung von CO<sub>2</sub> und Ethylen am Nickelzentrum wurde bereits beschrieben<sup>46,47,48,49</sup>, ebenso eine Umlagerung von **IV** in **III**<sup>50,51</sup>. Allerdings ist ein Komplex des Typs **IV** und eine Reaktion von **III** zu **IV** bislang nicht beschrieben worden. Komplexe des Typs **III** mit verschiedenen Liganden sind bekannt und bereits von *R. Fischer* und *J. Langer*<sup>41</sup> synthetisiert, isoliert und charakterisiert worden. Um die Eigenschaften des 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadiens **1d** bei der Reaktion von **III** zu **IV** zu untersuchen, wurde **1d** mit (tmeda)Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COO) umgesetzt.

Dabei findet eine Ligandaustauschreaktion des tmeda gegen **1d** statt. Nach Abdestillation des tmeda konnten Einkristalle der resultierenden Metallorganoverbindung **10** gezüchtet werden. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR- Spektrum erkennt man am Auftreten eines Doppeldoublets das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Phosphoratome, die an das Nickel gebunden sind und miteinander koppeln. Die Ursache der Nichtäquivalenz der beiden Phosphoratome ist die unterschiedliche Substitution am Nickelatom. Die Kristallstrukturanalyse der Einkristalle zeigt, dass in diesem Komplex keine Ringschlussreaktion stattfand. Abbildung 21 gibt die Molekülstruktur des Komplexes **10** wieder.

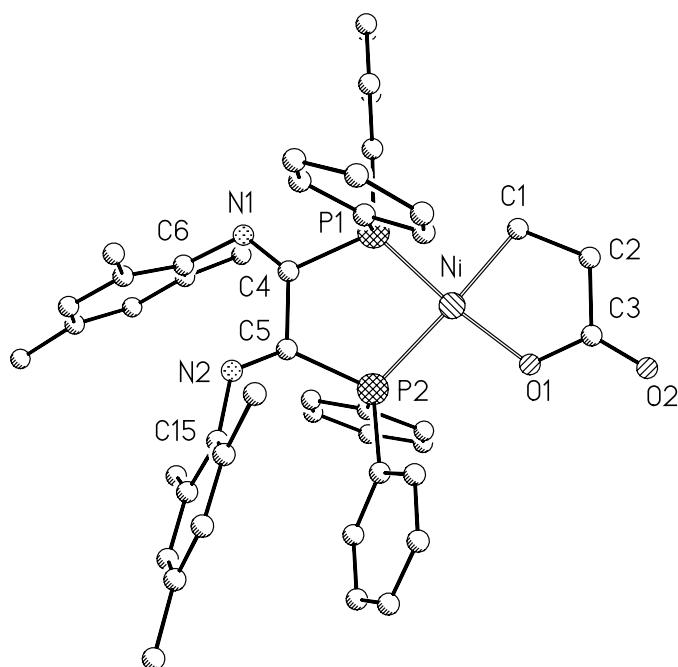


Abb. 21: Molekülstruktur von **10**

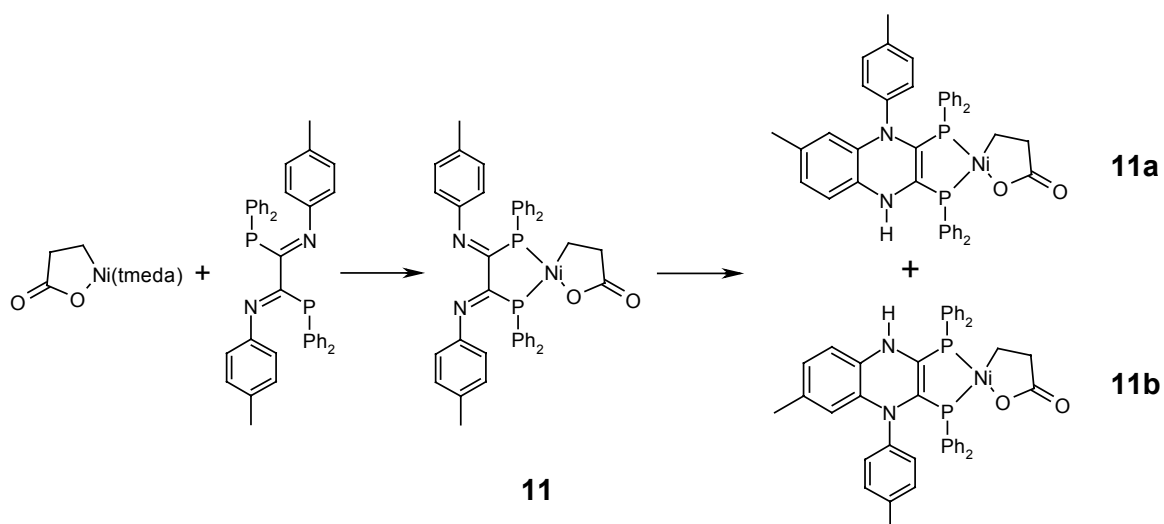
*Tabelle 7: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°)*

Ni-C1	1,952(4)	C2-C3	1,512(6)	C4-N1	1,271(15)	C1-Ni-O1	86,17(15)
Ni-O1	1,882(3)	C3-O1	1,306(5)	C5-P2	1,864(4)	C1-Ni-P1	88,61(13)
Ni-P1	2,0961(11)	C3-O2	1,227(5)	C5-N2	1,267(5)	O1-Ni-P2	96,00(9)
Ni-P2	2,2170(11)	C4-C5	1,530(5)	P1-Ni-P2	90,30(4)	N1-C4-C5-N2	52,40(4)
C1-C2	1,526(6)	C4-P1	1,853(4)				

Interessant ist, dass **1d** eine Umlagerung des cyclischen Nickelapropionates zum  $\pi$ - gebundenen Acrylsäurekomplex nicht ermöglichte. Außerdem war es nicht möglich, ein zweites Metall an die freie Diazadieneinheit des Liganden zu binden, um so die elektronischen Eigenschaften des Katalysemetalls zu beeinflussen.

### 2.2.7. Reaktion von **1b** mit dem 1-Oxo-2-nickelacyclopentan-5-on

Beim Umsatz von **1b** mit dem Nickelacyclus und anschließender Aufnahme eines  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums bei 5 °C erhält man drei Doppeldoublets. Zwei dieser Signalgruppen können anhand ihrer Kopplungskonstanten von 24 bzw. 25 Hz Komplexen zugeordnet werden, die als Ergebnis einer peripheren [4+2]-Cycloaddition einen Chinoxalinring enthalten, die dritte lässt sich dem Komplex zuordnen, in dem **1d** in "offener Form" koordiniert ( $J = 19$  Hz). Die Bildung von zwei isomeren Komplexen mit Chinoxalinring resultiert aus den zwei Möglichkeiten dieser Ringschlussreaktion, die in Schema 15 dargestellt sind.



Schema 15: Bildung von Komplexen **11**, **11a** und **11b** des *N,N'*-bis(*p*-Tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)diazadiens mit einem 1-Oxo-2-nickelacyclopentan-5-on

Der Komplex **11b**, der den Liganden in der "geschlossenen" Form enthält, konnte in Form von Einkristallen erhalten werden. Von dieser Verbindung konnte eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt werden, die aber wegen der ungenügenden Kristallqualität nur ein Strukturmotiv lieferte. Dieses Strukturmotiv ist in Abb. 22 dargestellt.

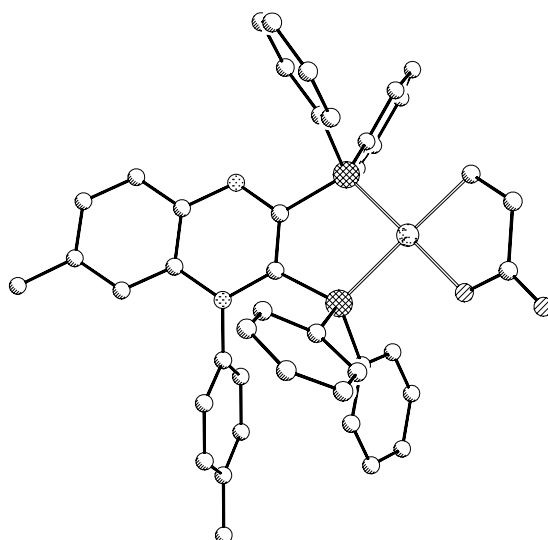
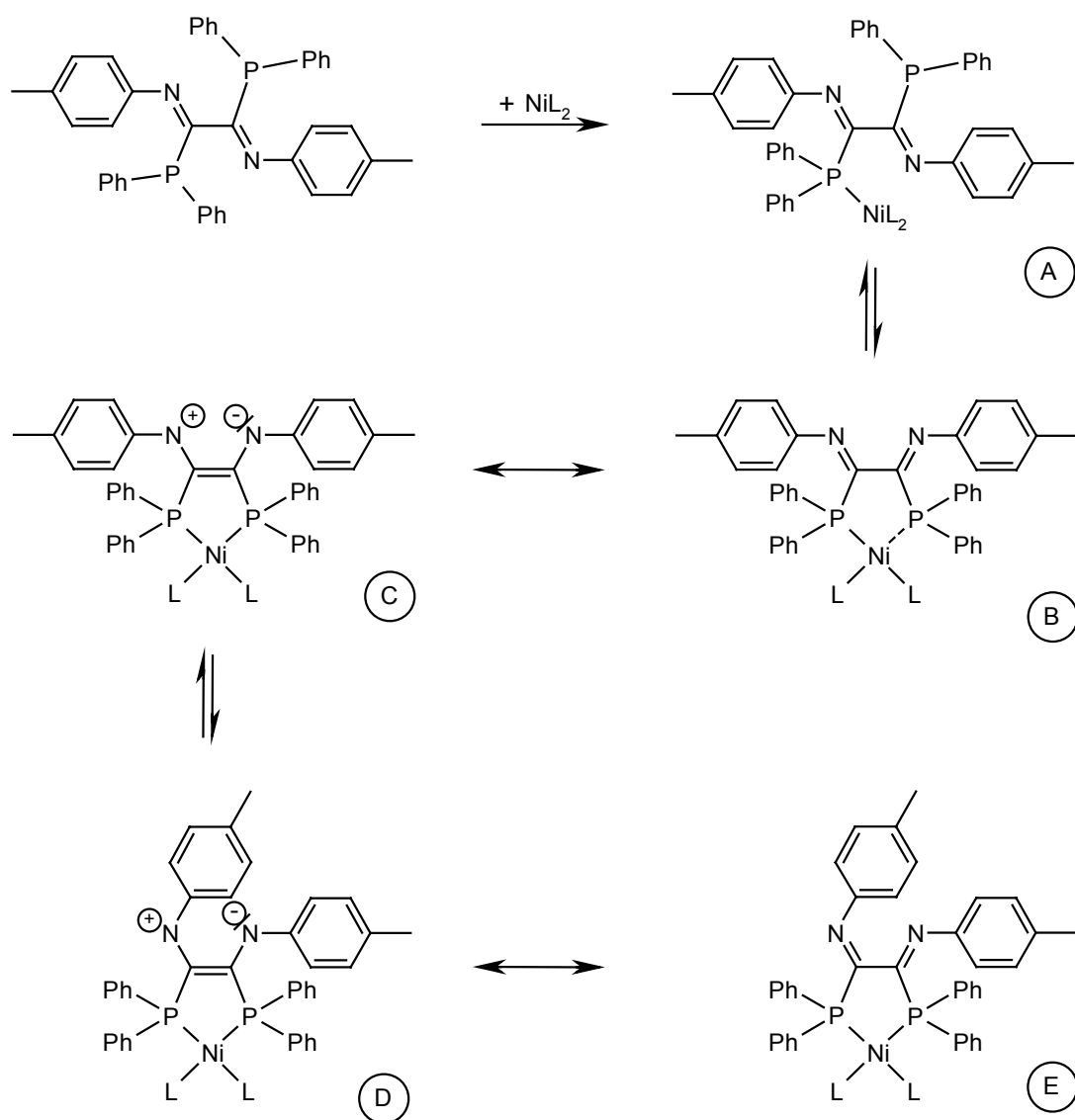


Abb. 22: Strukturmotiv von Komplex **11b**

Das Strukturmotiv von **11b** beweist, dass in dem bei 5 °C noch in Lösung befindlichen "offenen" Komplex **11** in Analogie zum Komplex **10** ein *p*-Tolylrest umgeklappt sein muss, um nachfolgend die Komplexe **11a** und **11b** bilden zu können. Dieses Umklappen des *p*-Tolylsubstituenten lässt sich anhand von Schema 16 erklären.



Schema 16: "Umklappen" eines Substituenten am Stickstoffatom als Voraussetzung für die anschließende [4+2]- Cycloaddition

Im ersten Schritt der Komplexbildung wird das Nickelatom zunächst einzählig an ein Phosphoratom koordiniert (vgl. Schema 16, Schritt A). In Schritt B erfolgt eine Isomerisierung des Liganden, so dass sich das Nickelatom dem zweiten Phosphoratom nähern kann, um einen Chelatkomplex mit P,P-Koordination zu bilden. Durch die Drehung der zentralen C-C-Bindung und die Koordination des Nickelkomplexrumpfes kommt es zu einer räumlichen Annäherung der beiden Phenylreste der Phosphoratome und der p-Tolylreste der Iminstickstoffatome und damit zu einer sterischen Überlastung des Systems. Um diesem Druck auszuweichen, dreht sich ein Substituent am Stickstoffatom aus seiner axialen Lage bezüglich der zentralen C-C-Bindung in eine vertikale Lage

(formal  $B \rightarrow E$ , vgl. Schema 16). Diese Drehung kann am besten in der zu B mesomeren Grenzstruktur C verdeutlicht werden.

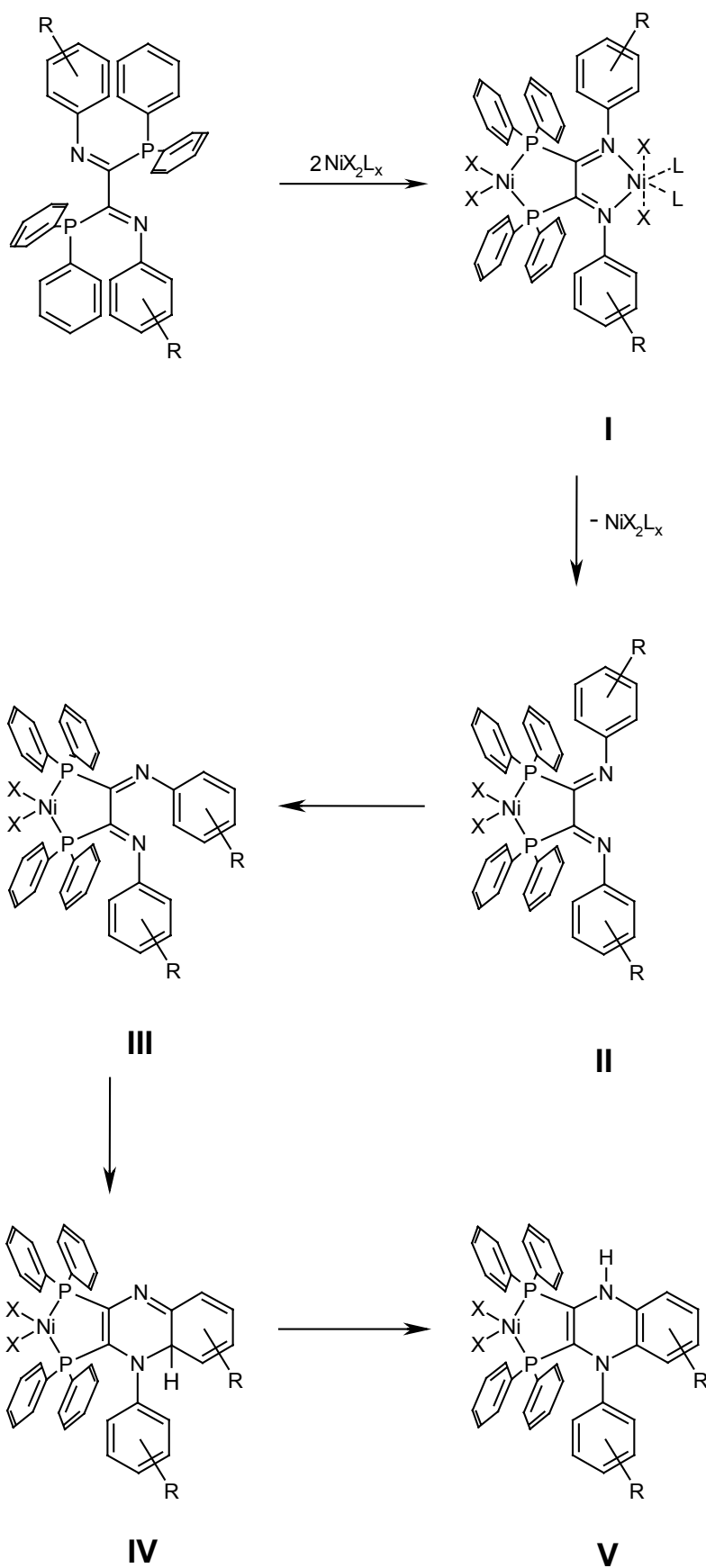
In D ist dann die Drehung erfolgt, die sterische Beanspruchung des Systems ist deutlich geringer geworden. E ist dann die mesomere Grenzstruktur zu D mit dem höchsten Gewicht.

Durch die in Schema 16 gezeigte Umorientierung gelangt der p-Tolylrest in die Nähe eines Iminstickstoffatoms, wodurch eine intramolekulare [4+2]- Cycloaddition ermöglicht wird. Dabei wird eine Doppelbindung des aromatischen Restes als Dienophil genutzt. Nach der Cycloaddition findet eine Protonenwanderung von der intermediär entstehenden Cyclohexa-1,3-dieneinheit auf ein Iminstickstoffatom statt, wodurch ein Aminstickstoffatom entsteht und das aromatische System aus dem Cyclohexa-1,3-dienring zurückgebildet wird.

#### **2.2.8. Zusammenfassende Betrachtung der Reaktion von Nickel(II)-Verbindungen mit 1**

Die Reaktionen von **1** mit  $\text{NiBr}_2(\text{THF})_{1,67}$  bzw. dem Nickelacyclus sind in Schema 17 zusammengefasst, in dem  $X_2$  entweder Bromid oder den dianionischen Chelatliganden  $^-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COO}^-$  des 1- Oxo-2-nickelacyclopentan-5-on bezeichnet. Als Ligand L fungiert THF oder tmeda.





Schema 17: Reaktionsweg bis zum Komplex mit dem "ringgeschlossenen" Liganden **I**

Für  $X_2 = Br_2$  und  $L = THF$  konnten die Zwischenstufen I und das Endprodukt der Ringschlussreaktion V isoliert werden.

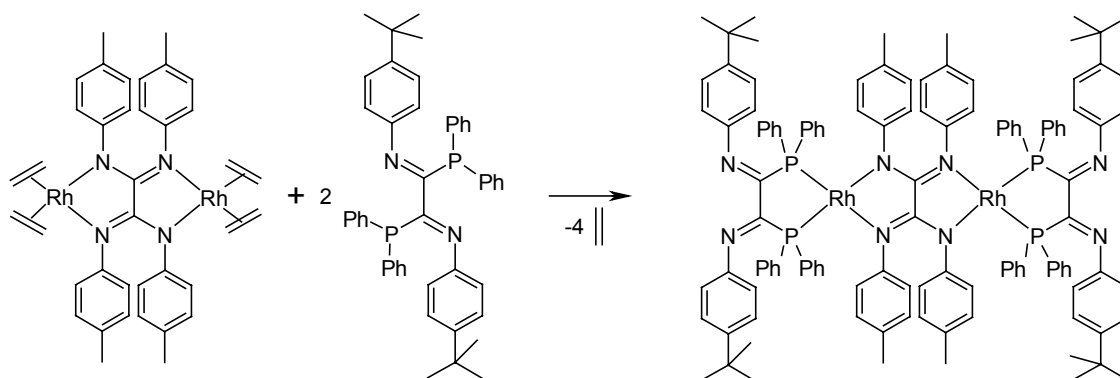
Für  $X_2 = C_2H_4COO$  und  $L = (tmeda)$  wurde das Produkt III isoliert und das Endprodukt V nachgewiesen.

Bei der Reaktion des sterisch anspruchsvolleren Liganden **1d**, der Mesitylreste an den N-Donoratomen trägt, konnten weder ein Zweikernkomplex I noch die Zwischenprodukte II und III nachgewiesen werden. Das zeigt, wie empfindlich die Systeme sowohl auf den sterischen Anspruch der N-Substituenten (keine Zweikernkomplexe nachweisbar, wenn, wie im Liganden **1d** Mesitylsubstituenten vorhanden sind) als auch auf die koordinative Umgebung am Nickel(II)-Zentrum reagieren, deren Einfluss gegenwärtig noch nicht rationalisiert werden kann.

## **2.3. Untersuchungen von Abhängigkeiten der Ringschlussreaktion**

### **2.3.1. Untersuchung der Temperaturabhängigkeit**

Aus den experimentellen Ergebnissen, die im Kapitel 2.2. diskutiert wurden, ergibt sich die Frage, ob die Ringschlussreaktion NMR-spektroskopisch beobachtet werden kann. Dazu sind allerdings die Nickelbromid- bzw. 1-Oxo-2-nickelacyclopentan-5-on- Komplexe nicht geeignet, weil sowohl die Ausgangs- als auch die Endprodukte sehr schwer löslich sind. Daher wurde nach einem anderen System gesucht, das auch bei tiefen Temperaturen so gut löslich ist, dass die Ringschlussreaktion gegebenenfalls durch NMR-Messung verfolgt werden kann. Als gut geeignet erwiesen sich einige der von Rode<sup>52</sup> in unserer Arbeitsgruppe dargestellten Oxalamidinato-Rhodium(I)-Komplexe. Die erwartete Reaktion bei tiefen Temperaturen mit dem Liganden **1c** ist in Schema 18 gezeigt. Bei dieser Reaktion wurde **1c** im Überschuss eingesetzt, um auch zu untersuchen, ob es sich gegebenenfalls bei der Ringschlussreaktion um eine katalytisch verlaufende Umsetzung handelt, bei der nach Ringschluss der Ligand durch einen Überschuss von freiem "offenen" Liganden verdrängt werden kann.



Schema 18: Bildung des dinuclearen Rhodiumkomplexes bei tiefen Temperaturen

Die Reaktion wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in THF-D8 durchgeführt. Die Temperatur wurde jeweils um  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhöht, und es wurde jeweils ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Abbildung 23 zeigt einige der temperaturabhängigen Spektren.

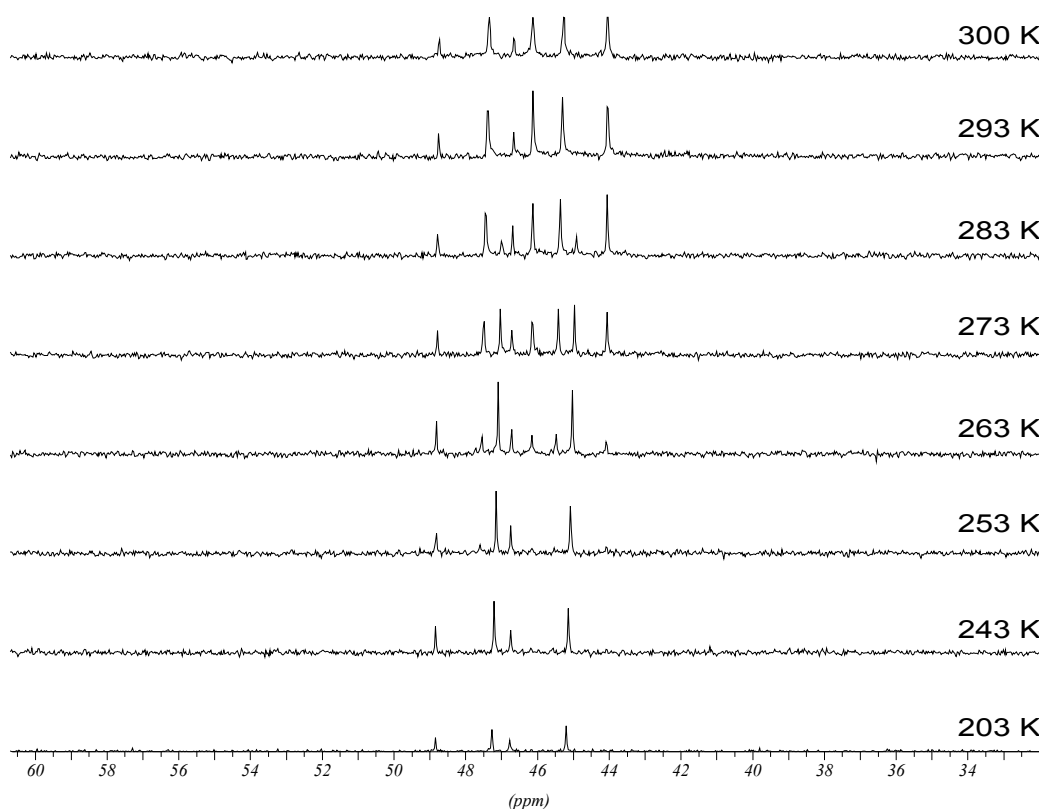


Abb. 23:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung von  $(\mathbf{1c})\text{Rh}(\text{ttoa})\text{Rh}(\mathbf{1c})$

Bei  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden zwei Dubletts bei 46,425 ppm mit einer Kopplungskonstante von 168 Hz und bei 47,823 ppm mit 169 Hz detektiert. Die Aufspaltung der Einzelsignale wird dabei durch die Kopplung mit den Rhodiumkernen verursacht. Aus dem Spektrum ist zu entnehmen, dass zwei Liganden über die Phosphoratome an Rhodiumatome gebunden

sind. Die Phosphoratome sind chemisch identisch, das heißt, es hat kein Ringschluss stattgefunden. Bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C verschiebt sich ein Dublett um 0,066 ppm zu höherem Feld, während das andere sich nicht verändert. Die Kopplungskonstanten bleiben gleich.

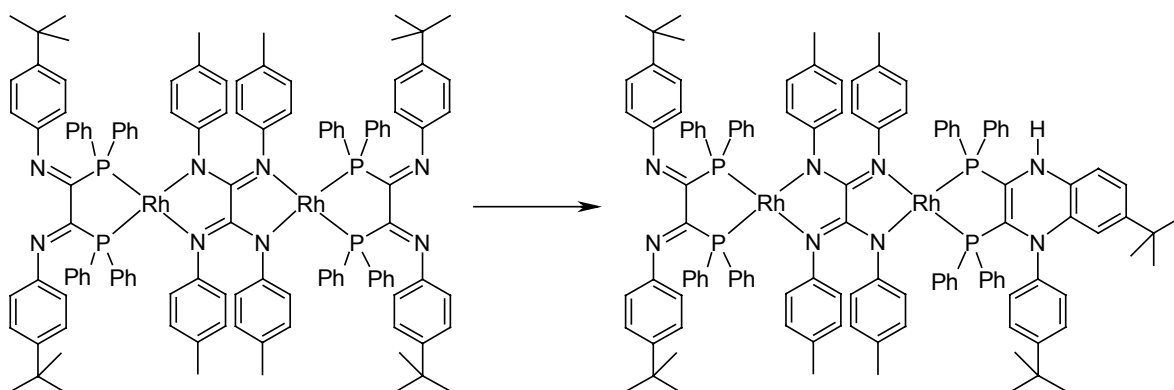
Bis -20 °C bleiben die Spektren weitestgehend unverändert. Ein Dublett bleibt nahezu konstant, während das andere sich geringfügig verschiebt. Dieses liegt jetzt bei 46,105 ppm, verschoben um 0,32 ppm.

Bei -10 °C wird dann aber eine Aufspaltung des Signals beobachtet, der sich während der Temperaturerhöhung verschoben hat, in ein Dublett von Dubletts beobachtet. Das ist ein Indiz dafür, dass nun eine Ringschlussreaktion einsetzt. Da aber die Signale der offenen Diazadienform ebenfalls noch vorhanden sind, kann auf eine bei der Temperatur nur langsam verlaufende Ringschlussreaktion geschlossen werden. Das Dublett, das sich bis zur Temperatur von -10 °C kaum verändert hat, bleibt auch weiterhin nahezu konstant (47,77 ppm,  $J = 170$  Hz). Das andere, kleiner werdende Dublett, welches den Phosphoratomen des Liganden, an dem die Ringschlussreaktion stattfindet, zugeordnet werden kann, liegt bei 46,05 ppm ( $J = 168$  Hz). Ein Signal dieses Dubletts liegt bei 47,084 ppm und spaltet auf in zwei Signale bei 47,541 ppm und 45,472 ppm ( $J = 168$  Hz), das andere bei 45,016 ppm spaltet ebenfalls in zwei Signale bei 46,149 ppm und 44,076 ppm ( $J = 168$  Hz) auf.

Bei 20 °C sind die Signale des sich aufspaltenden Dubletts verschwunden. Die Ringschlussreaktion ist beendet, ein Ligand ist vollständig geschlossen. Zu beobachten ist jetzt ein Dublett bei 47,705 ppm ( $J = 170$  Hz) für die zwei identischen Phosphoratome des offenen Liganden, die am Rhodiumzentrum koordinieren und ein Dublett von Dubletts bei 45,71 ppm ( $J = 169$  Hz) für die zwei chemisch nicht identischen Phosphoratome des geschlossenen Liganden, die mit dem Rhodiumkern koppeln. Zu erwarten wäre eine weitere Aufspaltung dieses Doppeldubletts durch die P,P-Kopplung über den Rhodiumkern. Diese Kopplungskonstanten sind aber so klein, dass sie bei der Messung nicht mehr aufgelöst werden können, was durch die Größe des Rhodiumkerns erklärbar wird.

Wie man erkennt, hat sich das Dublett, welches sich bei tieferen Temperaturen kaum verändert hat, im Vergleich zu seiner Verschiebung bei -10 °C, um 0,061 ppm verschoben. Man könnte also vermuten, dass bei weiterer Erhöhung der Temperatur auch an dem zweiten Liganden ein Ringschluss erfolgt. Dazu wurde die Probe auf 80 °C erwärmt. Eine erneute Messung des Spektrums ergab allerdings keine Veränderung.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die in Schema 19 dargestellte Reaktion ab  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  allmählich ablief.



*Schema 19: Ablaufende Reaktion beim Erwärmen des Komplexes*

Die Intensität des Signals, das dem gleichzeitig in der Lösung vorliegenden freien Liganden zugeordnet ist, veränderte sich nicht. Man kann also ausschließen, dass am Komplex gebundener "ringgeschlossener" Ligand abgelöst und durch einen "offenen" Liganden ersetzt wird. Außerdem fehlen die Signale des dann entstandenen freien Chinoxalinderivats. Die Ringschlussreaktion läuft also nicht katalytisch am Rhodiumzentrum ab.

### 2.3.1.1. Weitere Untersuchungen an Rhodiumkernen

Um weitere Informationen über die Ringschlussreaktion zu gewinnen, wurde der dimere Bis(ethylen)rhodium(I)chlorid- Komplex mit **1c** umgesetzt.

Dazu wurden die beiden Reaktanden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Molverhältnis Rh : Ligand = 1 : 1 in einem NMR-Röhrchen zusammengegeben und in THF-D8 gelöst. Anschließend wurden  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, die in Abb. 24 zu sehen sind.

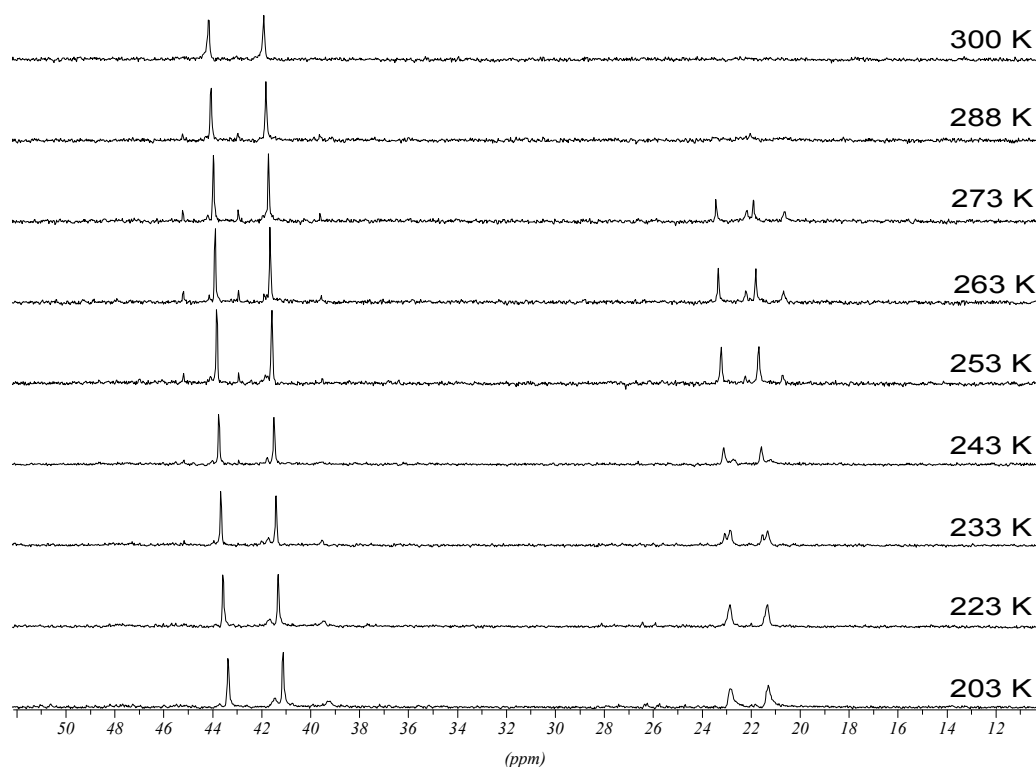


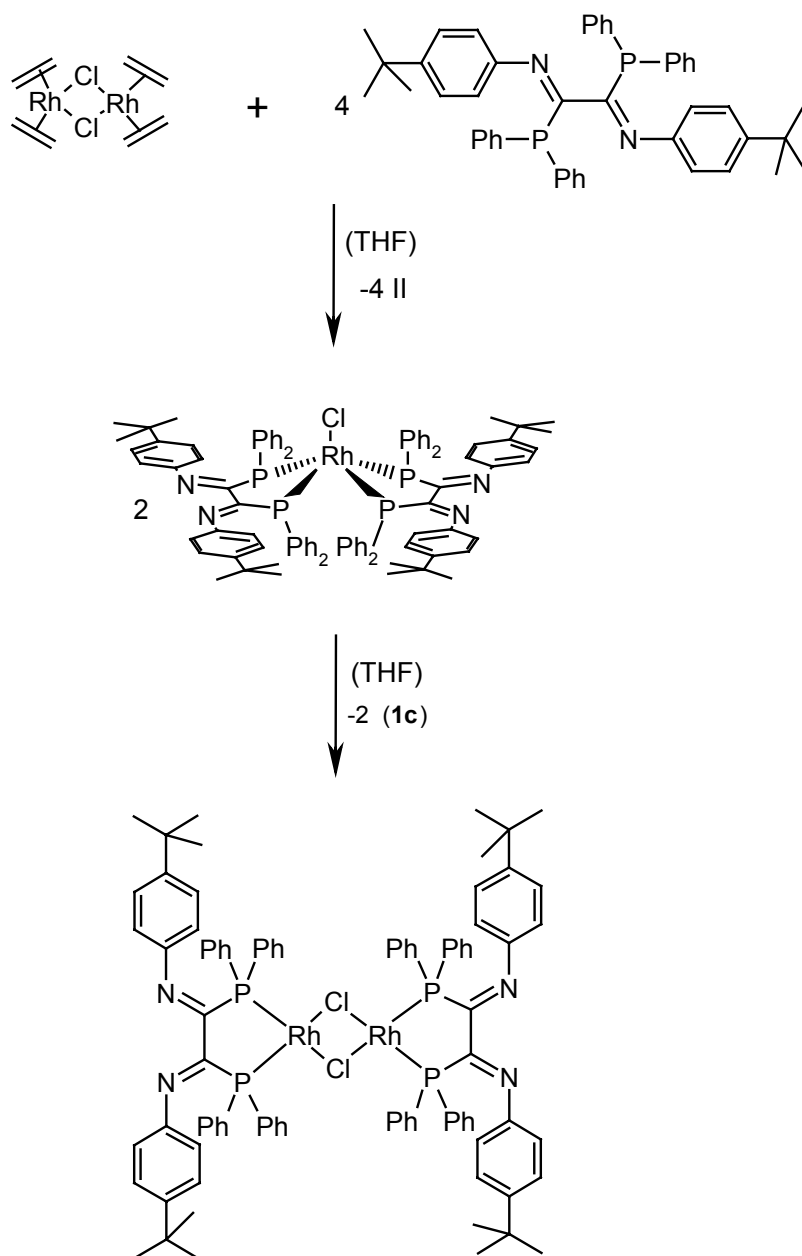
Abb. 24:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionslösung von  $[(\mathbf{1c})\text{RhCl}]_2$

Bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  erkennt man die Bildung zweier Komplexe. Es traten Dubletts bei 42,24 ppm ( $J = 182\text{ Hz}$ ) und 22,06 ppm ( $J = 127\text{ Hz}$ ) auf. Aufgrund der Unterschiede der Kopplungskonstanten müssen sich in der Lösung zwei strukturell unterschiedliche Komplexe gebildet haben.

Bis  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  veränderten diese Signale ihre Lage kaum. Ab  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  war die Abnahme des Signalsatzes bei ca. 22 ppm und die Zunahme dessen bei ca. 42 ppm zu beobachten.

Ab  $15\text{ }^\circ\text{C}$  ist der Signalsatz bei 22 ppm verschwunden. Übrig geblieben ist der Signalsatz bei jetzt 42,94 ppm ( $J = 182\text{ Hz}$ ).

Eine mögliche Interpretation dieser Ergebnisse wird in Schema 20 diskutiert.



Schema 20: Bildung eines dimeren chloroverbrückten Rhodiumkomplexes

Die Bildung eines monomeren Rhodiumkomplexes der Zusammensetzung  $(\mathbf{1c})_2\text{RhCl}$  bei tiefen Temperaturen lässt sich aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signalen bei 22,06 ppm ( $J = 127 \text{ Hz}$ ) schlussfolgern. Der Platz am Rhodiumchloridkomplexrumpf reicht also offensichtlich aus, zwei Chelatliganden zu binden. Deshalb ist es auch erklärbar, dass die Ringschlussreaktion ausbleibt, stehen doch die Substituenten am Stickstoff nicht, wie in den bisher gezeigten Beispielen, unter so hohem sterischem Zwang, wie in den anderen bisher beschriebenen Komplexen mit kleineren Zentralatomen.

Bei Erhöhung der Temperatur erfolgt die Umwandlung des mononuclearen quadratisch pyramidalen Komplexes in einen binuclearen quadratisch planaren Komplex. Auch hier

reicht offenbar die sterische Beanspruchung des Komplexes nicht aus, um die N-Substituenten in eine Lage zu zwingen, aus der die Ringschlussreaktion erfolgen kann. Um die Abhängigkeit der Ringschlussreaktion von der Koordinationsgeometrie des Metalls zu untersuchen, wurden  $\text{ZnCl}_2(\text{THF})_2$  und  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$ , welche beide tetraedrische Komplexe bilden sollten, mit einem bis(diphenyl)phosphinosubstituierten Diazadien umgesetzt.

### 2.3.2. Untersuchung der Abhängigkeit der Ringschlussreaktion von der Koordinationsgeometrie des Metalls

#### 2.3.2.1. Umsatz von **1b** mit $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$

In Zusammenarbeit mit *L. Böttcher*<sup>53</sup> wurde **1b** mit  $\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$  zur Reaktion gebracht. Erwartungsgemäß erfolgte eine schnelle Ligandenaustauschreaktion, bei der zwei Phosphinliganden durch den Diphosphin-Chelatliganden ersetzt wurden.

Die ermittelte Elementarzusammensetzung stimmt mit der für den Komplex **12** postulierten überein. Das Auftreten eines einzelnen sehr breiten unstrukturierten Signals im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $-1,67$  ppm kann als Indiz dafür gelten, dass eine Ringschlussreaktion nicht stattgefunden hat. Aus Diethylether konnten Einkristalle gezüchtet werden, von denen eine Kristallstrukturanalyse angefertigt wurde. Die Molekülstruktur von Komplex **12** ist in Abb. 25 zu sehen.

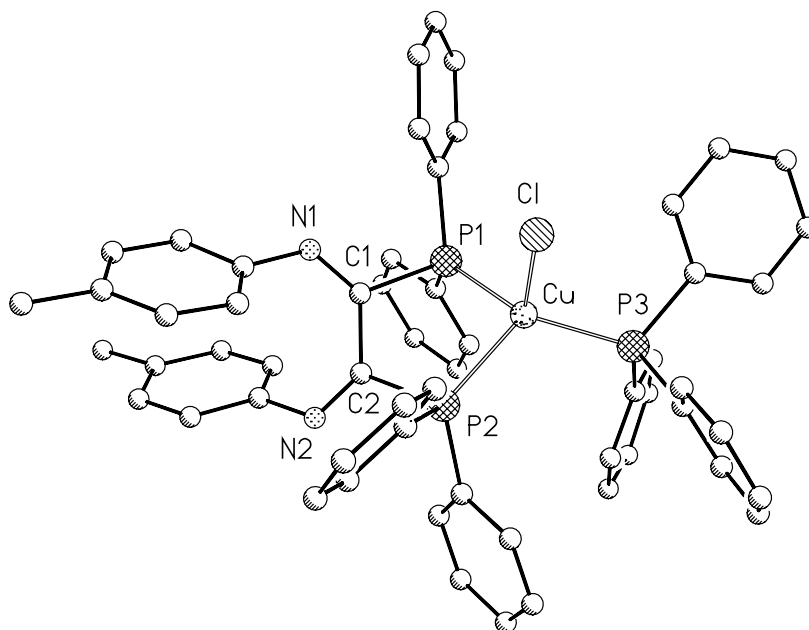


Abb 25: Molekülstruktur des Cu-Komplexes **12**



Das Zentralion Cu(I) hat verzerrt-tetraedrische Geometrie. Grund für die Verzerrung ist der Chelatligand, der einen für ein ideales Tetraeder zu kleinen P1-Cu-P2-Winkel von 92,21(2)° anbietet. Dadurch wird auch der Winkel P1-Cu-Cl gestaucht (106,07(3)°). Der Winkel P3-Cu-Cl entspricht mit 109,00(3)° genau dem eines Tetraeders. Alle anderen Winkel sind aufgeweitet (P3-Cu-P2: 117,63(2)°; P3-Cu-P1: 121,23(3)°; P2-Cu-Cl: 110,22(3)°).

Erwähnenswert ist das "Umklappen" beider Tolyreste am Stickstoff. So kommt es zu einer räumlichen Nähe zweier o-Kohlenstoffatome zu beiden Iminstickstoffatomen. Allerdings findet eine Ringschlussreaktion im Unterschied zu den Komplexen des Nickel(II) auch bei Erwärmung nicht statt. Das liegt möglicherweise daran, dass sich beide Substituenten gegenseitig behindern. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **12** sind in Tabelle 8 dargestellt.

*Tabelle 8: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°)*

Cu-Cl	2,3060(7)	C1-P1	1,871(2)	P1-Cu-P2	92,21(2)	C1-C2-N2	126,7(2)
Cu-P1	2,2787(7)	C2-P2	1,865(2)	Cl-Cu-P3	109,00(3)	C2-C1-N1	127,8(2)
Cu-P2	2,2761(7)	C1-C2	1,536(3)	C1-C2-P2	113,61(16)	N1-C1-C2-N2	
Cu-P3	2,2611(7)	C1-N1	1,268(3)	C2-C1-P1	112,54(16)	Cl-P3-Cu-P1-P2	

Im Unterschied zu Nickel(II), Kupfer(I) und Rhodium(I) reagiert  $\text{ZnCl}_2(\text{THF})_2$  nicht mit dem Liganden **1c** in THF, wie in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zu erkennen ist. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale von **1c** bleiben bei Zugabe des  $\text{ZnCl}_2(\text{THF})_2$  unverändert.

### 2.3.3. Reaktion von **1c** mit $\text{Ni}(\text{cod})_2$ und Tolan zu Komplex **13**

Um zu untersuchen, ob ein ungeladenes Metallzentrum die Ringschlussreaktion induzieren kann, wurde mit Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel(0) ein Nickel(0)-Zentrum mit **1c** in THF umgesetzt. Zusätzlich wurde Tolan im Molverhältnis Nickel : Tolan = 1 : 1 hinzugefügt, um die Bildung eines Alkinkomplexes zu erreichen. Nach Abdestillation des Lösungsmittels im Vakuum und des entstandenen Cycloocta-1,5-diens im Hochvakuum fiel die Verbindung **13** in Form eines tiefvioletten Feststoffes an.

Im Massenspektrum ist der Molpeak detektierbar, der der Zusammensetzung  $(\text{1c})\text{Ni}(\text{tolan})$  entspricht.

Außerdem wurde ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum des Komplexes **13** in THF-D8 bei Raumtemperatur aufgenommen, welches in Abb. 26 dargestellt ist.

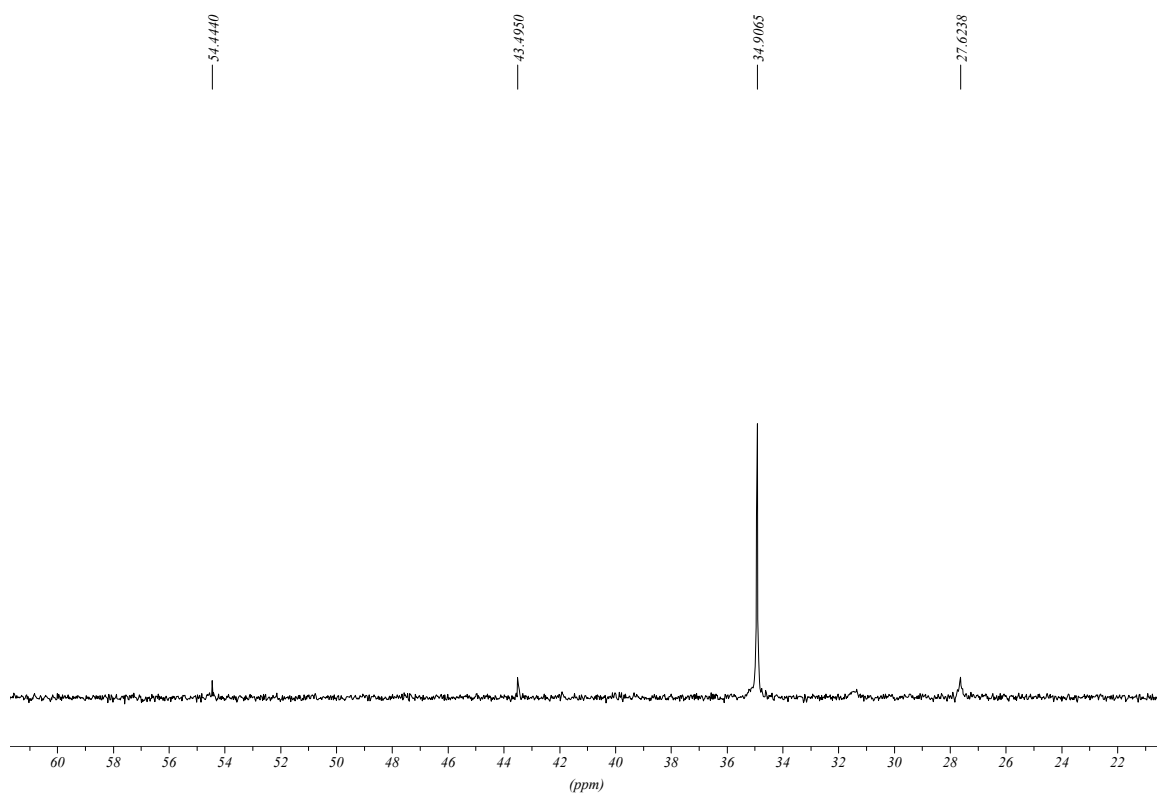


Abb. 26:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **13**

In der Verbindung **13** ist der Ligand **1c** mit beiden Phosphoratomen an das Nickel gebunden, was aus der chemischen Verschiebung bei 34,91 ppm im Unterschied zum freien Liganden (5,04 ppm) folgt. Aufgrund der fehlenden Aufspaltung dieses Signals kann eine Ringschlussreaktion ausgeschlossen werden.

Einen Beweis dafür, dass keine Ringschlussreaktion stattgefunden hat, liefert auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Dieses zeigt durch das Auftreten nur eines Signals für die Methylprotonen die Äquivalenz sämtlicher Methylgruppen. Bei erfolgter Ringschlussreaktion wären zwei Signale zu erwarten gewesen.

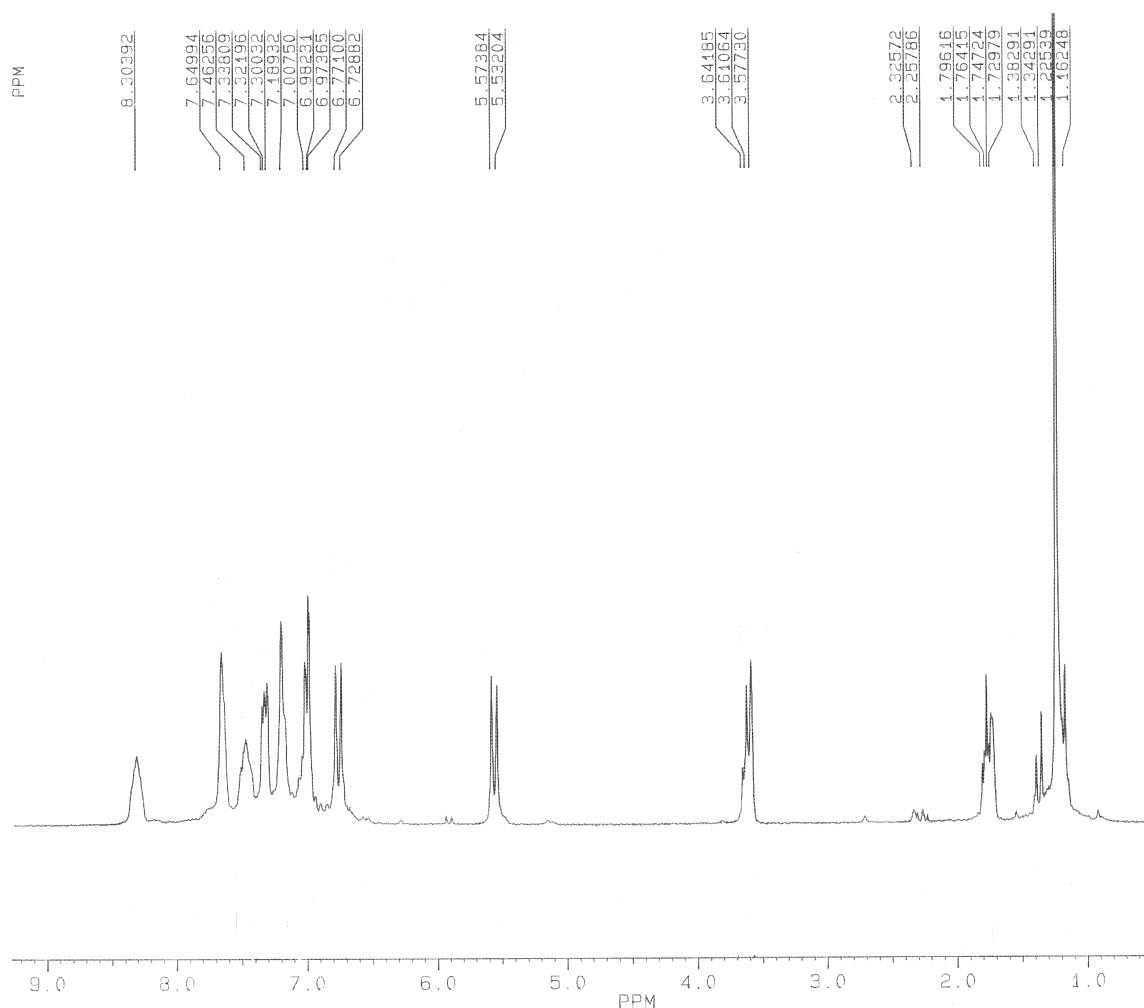


Abb. 27:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **13**

#### 2.3.4. Zusammenfassung der Untersuchungen zur Ringschlussreaktion

Aus den hier aufgeführten Experimenten geht hervor, dass die Ringschlussreaktion ([4+2]-Cycloaddition) von folgenden Parametern abhängig ist:

- a) der Temperatur
- b) dem sterischen Anspruch des komplexierten Metallkomplexfragments in Abhängigkeit von
- c) der Natur des Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadiens
- d) der Koordinationsgeometrie des Metalls
- e) der Oxidationsstufe des Metalls.

Folgende allgemeine Schlüsse lassen sich gegenwärtig ziehen:

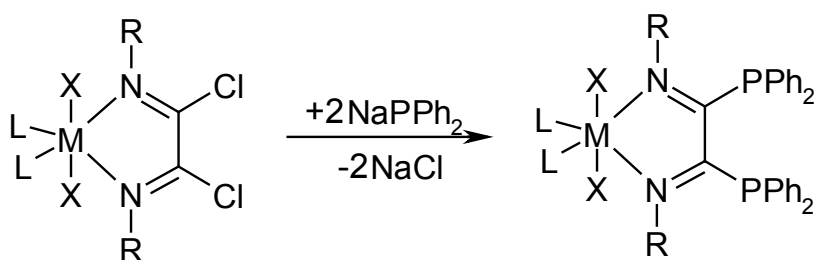
Eine Ringschlussreaktion tritt bevorzugt bei erhöhter Temperatur bei Liganden auf, deren aromatische Reste am Iminstickstoffatom o-Wasserstoffatome besitzen. Diese sollten an

geladene elektronenreiche Metalle gebunden werden, die eine quadratisch planare Umgebungsgeometrie bevorzugen und deren übrige Liganden flexibel genug sind, sich der Geometrie der entstehenden Komplexe anzupassen.

Die Ringschlussreaktion wird erschwert, wenn tiefe Temperaturen, tetraedrische Komplexe und ungeladene elektronenreiche Metalle verwendet werden.

## 2.4. Versuche zur Koordination der 1,4-Diazadien-Einheit mittels template-Synthesen

Alle in der Einleitung diskutierten Möglichkeiten zur Koordination der 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadiene unter Bildung von Ein- oder Zweikernkomplexen wurden anhand der vorliegenden experimentellen Untersuchungen an Beispielen strukturell geklärter Komplexe belegt - außer einer, nämlich der Koordination nur eines Metalls über die beiden Stickstoffatome der 1,4-Diazadieneinheit. Dass im Zweikernkomplex **5** diese Koordination neben der (P,P)Ni-Koordination gefunden wurde, spricht aber dafür, dass es prinzipiell möglich sein sollte, eine solche Koordination zu realisieren. Um das zu erreichen, wurde zunächst versucht, die 1,4-Diazadieneinheit eines Oxalimidoylchlorids an einem Metallzentrum vorzukoordinieren, die dann anschließend mit Natriumdiphenylphosphid umgesetzt werden sollte, um die Diphenylphosphino-Einheiten einzuführen. Dazu wurden zwei Untersuchungen mit Nickel(II) bzw. Palladium(II)-Zentren vorgenommen. Schema 21 zeigt den beabsichtigten Reaktionsweg.



Schema 21: beabsichtigte Reaktion eines Metall- Imidoylchloridkomplexes mit Natriumdiphenylphosphid

### 2.4.1. Reaktion von N,N'-Bis(mesityl)imidoylchlorid mit Natriumdiphenylphosphid in Gegenwart von Ni(acac)<sub>2</sub>

Ziel war es, zunächst das oligomere Ni(acac)<sub>2</sub> mit Bis(mesityl)oxalimidioylchlorid umzusetzen und auf diese Art und Weise ein monomeres System gemäß Schema 21 (wobei ein Acetylacetonatoresst gleichzeitig als X und als L fungiert) zu erhalten. Dazu wurde zu einer Lösung von Bis(mesityl)oxalimidioylchlorid und Natriumdiphenylphosphid im Molverhältnis 1 : 2 in THF bei Raumtemperatur die äquimolare Menge Ni(acac)<sub>2</sub> (Oxalimidoylchlorid : Nickel = 1 : 1), gelöst in THF zugegeben.

Das isolierte Reaktionsprodukt lässt sich in Form roter Einkristalle gewinnen, dessen Struktur durch Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte. Abb. 28 zeigt die Molekülstruktur, die belegt, dass ein völlig anderer Reaktionsweg als der beabsichtigte eingeschlagen wurde.

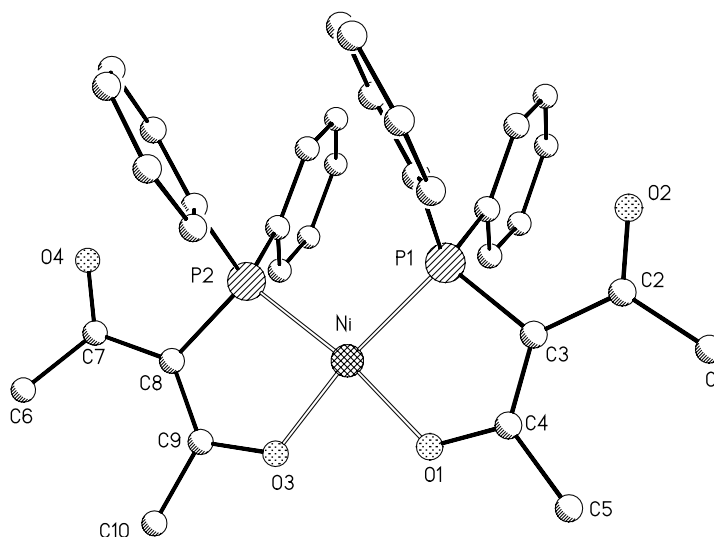


Abb. 28: Struktur eines durch eine Nebenreaktion entstandenen Komplexes

Das Natriumdiphenylphosphid hat nämlich nicht - wie erwartet - am Oxalimidoylchlorid angegriffen, sondern mit dem aciden Wasserstoffatom eines Acetylacetonatoresstes reagiert. Dabei wurde ein Carbonylsauerstoff aus der koordinativen Umgebung des Nickels durch ein P-Donoratom unter Ausbildung eines neuen Nickel(II)-Chelatfünfrings verdrängt. Auf Grund dieser Reaktion wurde aus dem vormals oligomeren oktaedrischen Nickel im Ausgangskomplex ein monomerer Nickel(II)-Komplex, in dem das Zentralatom quadratisch-planare Geometrie hat und umgeben ist von zwei Phosphoratomen und von den zwei geladenen Sauerstoffdonoren der ehemaligen Acetylacetonatoeinheit.

Offensichtlich spielte bei dieser Reaktion das ebenfalls eingesetzte Imidoylchlorid keine Rolle.

Da es sich bei dem in der Koordinationssphäre des Nickel(II)-Zentralions aufgebauten Liganden um eine interessante neue Verbindung handelt, wurde versucht, diese Reaktion zu optimieren, da das Reaktionsprodukt nur in sehr geringer Ausbeute ausfiel. So wurde z.B.  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  mit  $\text{NaPPh}_2$  auch in Abwesenheit des Liganden **1d** umgesetzt. Allerdings konnte dabei kein analoges Reaktionsprodukt erhalten werden, obwohl eine Reaktion visuell beobachtet wurde.

#### 2.4.2. Umsatz von N,N'-Bis(p-tert-butylphenyl)oxalimidoylchlorid mit $\text{PdCl}_2(\text{AN})_2$

Bei einer stöchiometrischen Reaktion von  $(\text{AN})_2\text{PdCl}_2$  mit N,N'-Bis(p-tert-butylphenyl)-oxalimidoylchlorid wurden die Acetonitrilliganden durch das 1,4-Diazadien substituiert.

Die Elementaranalyse der orangeroten Verbindung **14** zeigt, dass sich ein Komplex der Zusammensetzung (Imidoylchlorid) $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{THF}$  gebildet hat. Der Molpeak des Komplexes **14** ist im Massenspektrum detektierbar. Bei Raumtemperatur konnten in THF Einkristalle erhalten werden, von denen eine Kristallstrukturanalyse angefertigt wurde. Die Molekülstruktur der Verbindung **14** ist in Abbildung 29 dargestellt

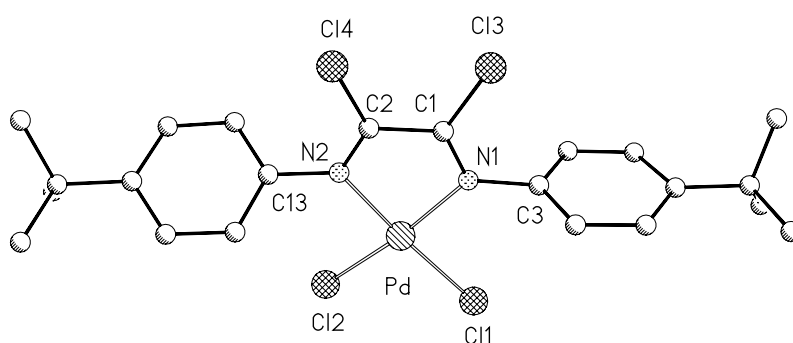
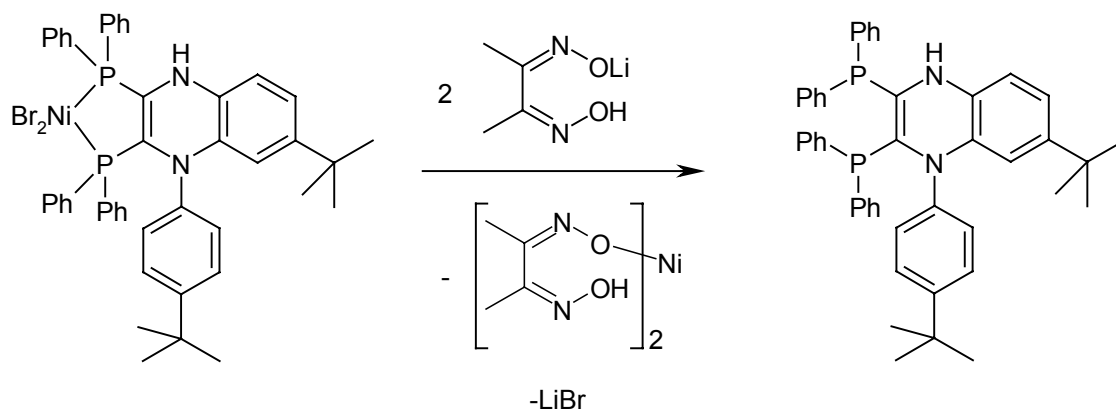


Abb. 29: Molekülstruktur von **14**

Versuche, die Chloratome des Imidoylchlorids in dieser Verbindung durch Diphenylphosphinogruppen zu ersetzen, schlugen allerdings fehl, so dass es auch auf diesem Weg nicht möglich war, die Koordination einer 1,4-Diazadieneinheit des 2,3-Bis-(diphenylphosphino)-1,4-diazadiens zu realisieren.

## 2.5. Isolation der freien durch die Ringschlussreaktion entstandenen Liganden

Um die Produkte der Ringschlussreaktion aus deren Nickelkomplexen zu isolieren, wurden die Komplexe **5** und **8** mit einfach lithiiertem Diacetyldioxim nach Schema 22 umgesetzt. Schema 22 zeigt die Reaktion des Komplexes **5**.



Schema 22: Isolation des "ringgeschlossenen" Liganden

Es gelang, das Produkt der Ringschlussreaktion, den Liganden **15**, zu isolieren und zu charakterisieren.

Im Massenspektrum konnte der Molpeak detektiert werden. Ein Peak, der der Zusammensetzung „Ligand/2“ entspricht, fehlt. Im "offenen" Liganden ist dieser Peak zu detektieren (siehe Experimenteller Teil).

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in THF-D8 erkennt man ein Dublett von Dubletts. Dies zeigt, dass die Verbindung **15** zwei verschiedene Phosphoratome enthält, die miteinander koppeln. Anhand der starken Hochfeldverschiebung der beiden Signalgruppen von  $-12,96$  ppm und  $-2,61$  ppm lässt sich erkennen, dass diese Kopplung nicht mehr über ein koordiniertes Metallion, sondern vielmehr über die Ethyleneinheit erfolgt. Dafür sprechen auch die verhältnismäßig großen Kopplungskonstanten von 172 Hz. Abbildung 30 zeigt das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in THF-D8.

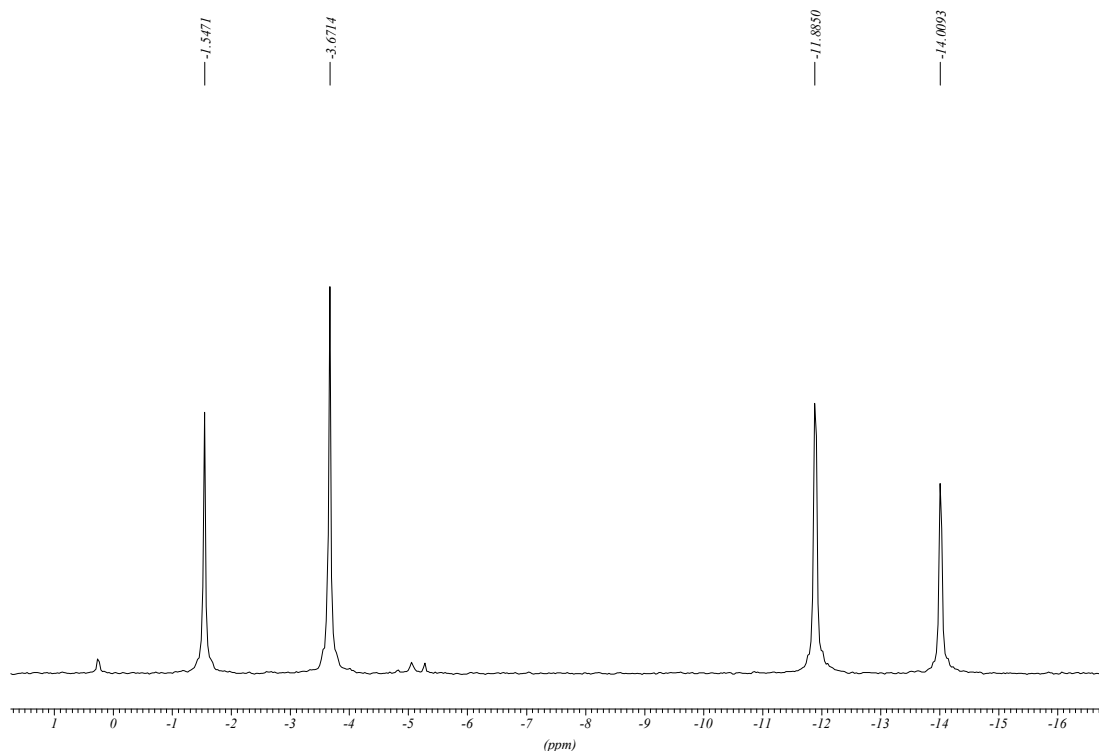


Abb. 30.:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR- Spektrum von Verbindung **15**

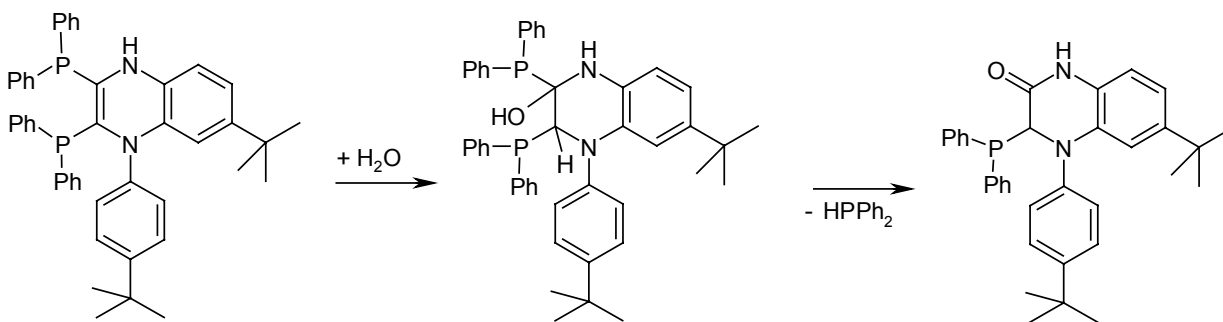
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in THF-D<sub>8</sub> treten für die beiden verschiedenen *tert*-Butylphenylgruppen Signale bei 1,14 ppm und 1,32 ppm auf. Das Signal des neu entstandenen Amin- Protons liegt bei 10,37 ppm.

Die unterschiedlichen Methylkohlenstoffatome und tertiären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen können auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum separiert werden (31,65 ppm und 31,80 ppm bzw. 34,30 ppm und 34,82 ppm).

Mit dieser Reaktion ist es also möglich, neue phosphinsubstituierte Chinoxaline unter milden Bedingungen darzustellen. Starre Bis(diphenylphosphino)-ethylenliganden werden dadurch einfach zugänglich. Sie sind bisher noch nicht beschrieben.

Wenn allerdings Komplex **8** ([**1d**-Ring]NiBr<sub>2</sub>) auf die gleiche Weise entmetalliert wird, wird der offene Ligand **1d** zurück erhalten. Das heißt, das Ringschlussprodukt, das den Cyclohexa-1,3-dienring enthält, ist in diesem Fall instabil und reorganisiert sich unter Rückbildung der offenen Form. Der Nachweis erfolgte durch eine Röntgenstrukturanalyse. Die Anwesenheit von Wasser, wie etwa bei der Umsetzung des Komplexes mit Diacetyldioxim in Anwesenheit von wässriger Ammoniaklösung, ist zu vermeiden, da in diesem Fall am abgespaltenen Liganden Nebenreaktionen auftreten<sup>41</sup>, wie in Schema 23 dargestellt ist.





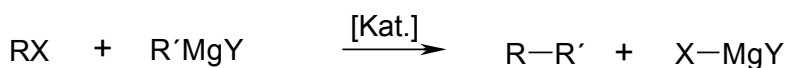
Schema 23: Reaktion mit Wasser

Die entstandene Verbindung wurde mittels MS nachgewiesen.

## 2.6. Katalyse der Kreuzkupplungsreaktion

Um zu untersuchen, ob die Nickel(II)-Komplexe im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität durch die beschriebenen Chelatliganden beeinflusst werden können, wurde die katalytische Kreuzkupplung untersucht.

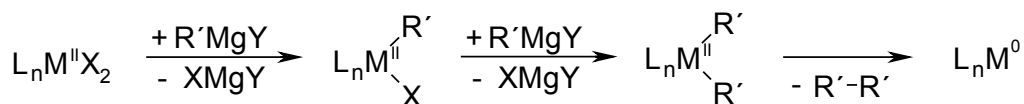
Unter Kreuzkupplungen versteht man die Verknüpfung von Elektrophilen wie etwa Halogenorganen mit Nucleophilen. Die Nucleophilie des zu verknüpfenden Kohlenstoffatoms kann zum Beispiel durch Magnesium (Grignardverbindungen) oder Zink (Zinkorganyle) hervorgerufen werden.



Schema 24: Bruttoreaktion der Kreuzkupplung

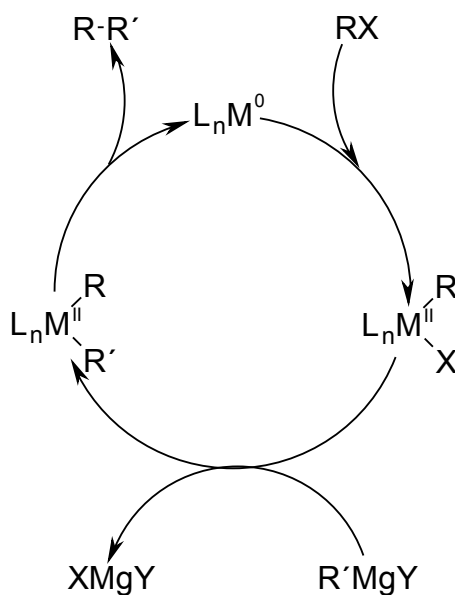
Die Kreuzkupplung von Organylhalogeniden mit Organometallhalogeniden wurde an  $\text{sp}^2$ - und  $\text{sp}^3$ -Zentren untersucht<sup>54,55,64</sup>. Dabei wurden verschiedene Grignard- und zinkorganische Verbindungen eingesetzt<sup>56,57,58</sup>. Die palladiumkatalysierte Kreuzkopplung von Organylhalogeniden bzw. -triflaten mit Arylboronsäuren bzw. deren Estern bezeichnet man als *Suzuki-Kopplung*<sup>59,60,61</sup>.

Bei Systemen, bei denen eine klassische *Wurtz-Reaktion* nicht zum Produkt führt, macht sich die Verwendung eines Katalysators notwendig.



Schema 25: Bildung des Katalysators

Häufig verwendete Präkatalysatoren sind Koordinationsverbindungen des Nickel<sup>II</sup> und des Palladium<sup>II</sup>. Schema 25 zeigt die Bildung der katalytisch aktiven Spezies aus dem Präkatalysator über eine Bildung von Organometallverbindungen und anschließender reduktiver Eliminierung. Die teureren Pd<sup>II</sup>-Verbindungen zeigen im Allgemeinen höhere katalytische Reaktivität. Schema 26 zeigt einen postulierten Katalyseverlauf.



Schema 26: Reaktionsverlauf der Kreuzkupplung am Metallzentrum

Im ersten Schritt der Katalyse nach der Bildung des Katalysators aus dem Präkatalysator erfolgt eine oxidative Addition des Organylhalogenids an den Metall(0)komplexrumpf. Nach Austausch des Halogenidliganden durch einen organischen Rest mittels einer Grignardverbindung entsteht ein Metall(II)organyl mit zwei organischen Resten. Diese werden reduktiv eliminiert und der Ausgangskomplex  $L_nM^0$  wird für weitere Katalysezyklen zurückgebildet.

Da bei der Katalyse ein ständiger Wechsel der Oxidationsstufe des Metalls um  $\pm 2$  stattfindet, muss ein Ligand-Metall-Fragment verwendet werden, welches in zwei solchen Oxidationsstufen kurzzeitig stabile Komplexe bildet. Dazu bieten sich Ni<sup>II</sup>/Ni<sup>0</sup>- und Pd<sup>II</sup>/Pd<sup>0</sup>-Systeme an.

Es wurde das System p-Bromtoluol/Mesitylmagnesiumbromid gewählt, da beide Ausgangsstoffe leicht zugänglich sind und sie ohne Katalysator nicht miteinander reagieren. Als Präkatalysatoren wurden [1c-Ring]NiBr<sub>2</sub> (**5**), [1d-Ring]NiBr<sub>2</sub> (**8**), [1c]Ni(tolan) (**11**) und [1c](Ni Br<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (**4**) verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

*Tabelle 9: Ergebnisse der katalytischen Kreuzkupplung von p- Bromtoluol mit Mesitylmagnesiumbromid*

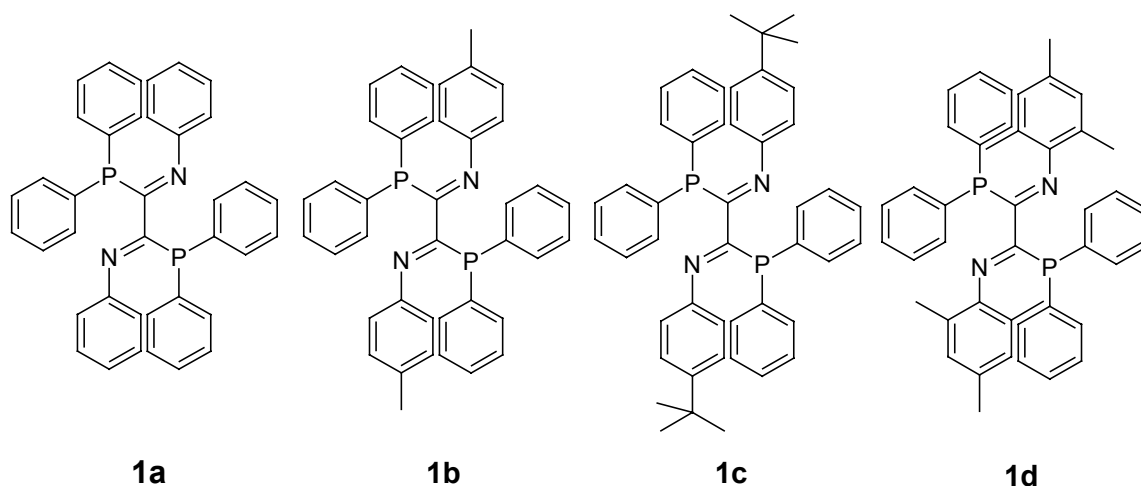
Kat.	4,4'-Dimethyl-1,1'-biphenyl (%)	2,4,4',6-Tetramethyl-1,1'-biphenyl (%)	2,2',4,4',6,6'-Hexamethyl-1,1'-biphenyl (%)
( <b>1c</b> )Ni(tolan) ( <b>11</b> )	-	23	-
(THF) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Ni( <b>1c</b> )NiBr <sub>2</sub> ( <b>4</b> )	1,6	88	2
( <b>1c</b> -Ring)NiBr <sub>2</sub> ( <b>5</b> )	-	44	-
( <b>1d</b> -Ring)NiBr <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	-	2,5	-
(THF) <sub>1,67</sub> NiBr <sub>2</sub>	2,7	88	1,9

*Reaktionsbedingungen: 1 (Kat.): 500 (p-BrTol): 500 (MesMgBr), RT, 24 h, THF*

Die Verwendung eines Ni<sup>0</sup>-Präkatalysators bestätigt die in Schema 25 vorgeschlagene Bildung des Katalysators. Da hier keine Ligandaustauschreaktionen und reduktiven Eliminierungen notwendig sind, um eine katalytisch aktive Spezies zu erzeugen, verläuft die Katalyse praktisch ohne Nebenprodukte, sie ist aber sehr langsam. Auch die anderen Komplexverbindungen reagieren langsam mit Ausnahme des Zweikernkomplexes **4**, bei dem aber die katalytische Aktivität sehr wahrscheinlich vom freigesetzten NiBr<sub>2</sub>(THF)<sub>1,67</sub> hervorgerufen wird, das ebenfalls katalytisch aktiv ist, wie Tabelle 9 zeigt. Generell kann aus den Ergebnissen der Tabelle 9 geschlossen werden, dass die neu hergestellten Komplexe **4**, **5**, **8** und **11** keine aktiven Katalysatoren für die Kreuzkupplungsreaktion darstellen.

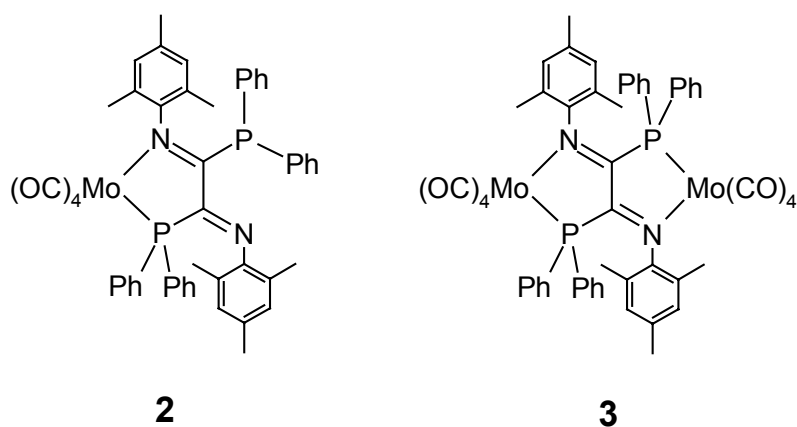
### 3. Zusammenfassung

- Die 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadiene wurden erstmalig dargestellt und strukturanalytisch untersucht. Diese Liganden verfügen über zwei Donorsätze an Haftatomen und stellen somit eine Kombination aus einem 1,2-Diimin- und einem 1,4-Diphosphinsystem dar.



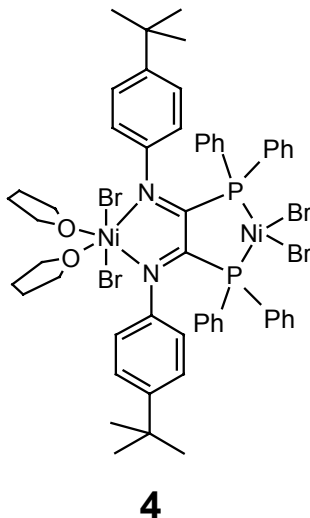
Die Oxidationsempfindlichkeit der Liganden zeigt sich daran, dass sie bereits unter milden Bedingungen mit Sauerstoff zum Phosphinoxid bzw. mit Schwefel zum Phosphinsulfid reagieren. Vom Phosphinoxid konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

- Vom Molybdän(0) wurden ein Einkernkomplex und ein Zweikernkomplex mit **1d** synthetisiert und analysiert. In beiden Fällen ist **1d** über ein Stickstoffatom und ein Phosphoratom an das Molybäntetracarbonylfragment koordiniert.

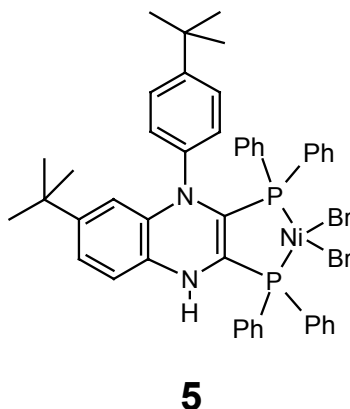


Die Molekülstruktur beider Verbindungen konnte mittels Röntgenstrukturanalyse gesichert werden.

3. In Abhängigkeit von der Temperatur wurde ein Nickel(II)-Zweikernkomplex synthetisiert, bei dem ein  $\text{NiBr}_2$ -Fragment planar-quadratisch an die Diphosphinoeinheit von **1c** und ein  $\text{NiBr}_2$ -Fragment zusammen mit zwei Lösungsmittelmolekülen oktaedrisch an die Diimineinheit von **1c** koordiniert.

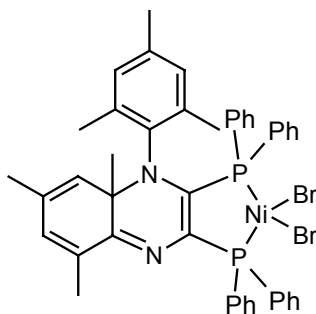


4. Beim Erwärmen von **4** in THF wird das an die Diimineinheit koordinierte Nickel(II)-Fragment als Nickelbromid-THF-Addukt der Zusammensetzung  $\text{NiBr}_2(\text{THF})_{1,67}$  eliminiert. Ein Strukturmotiv bestätigt diese Zusammensetzung. Im verbleibenden Komplex fand eine Umlagerung im Liganden statt. Diese Umlagerung lässt sich durch eine [4+2]-Cyloaddition der Diimineinheit mit einer Doppelbindung eines *tert*-Butylphenylrestes und anschließende Tautomerisierung beschreiben.



Zu **5** gelangt man auch durch eine direkte Synthese des Komplexes bei höheren Temperaturen. Weiterhin wurden auch die isostrukturellen Komplexe des Palladium(II) (**6**) und des Platin(II) (**7**) dargestellt und strukturanalytisch untersucht.

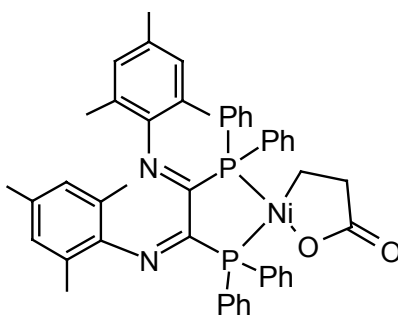
5. Bei der Synthese des Komplexes **8** aus  $\text{NiBr}_2(\text{THF})_{1,67}$  und **1d** war keine Bildung eines Zweikernkomplexes zu beobachten. Stattdessen bildete sich sofort ein "ringgeschlossener" Einkernkomplex. Da im Liganden der aromatische Rest kein o-Wasserstoffatom trägt, erfolgte auch keine Umlagerung eines Iminstickstoffatoms zu einem Aminstickstoffatom.



**8**

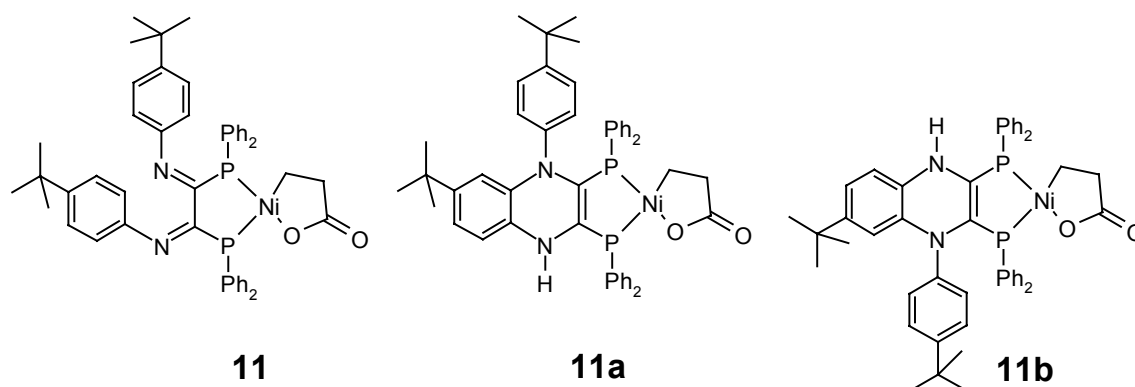
Die Struktur von **8** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert. Der analoge Palladium(II)-Komplex (**9**) ist isostrukturell.

6. Bei der Umsetzung von (tmeda)-1-Oxo-2-nickelacyclopentan-5-on mit **1d** fand weder eine Zweikernkomplexbildung noch eine Ringschlussreaktion statt. Es konnte allerdings eine Vorstufe eines Systems isoliert und analysiert werden, aus der heraus eine Ringschlussreaktion ermöglicht werden könnte.



**10**

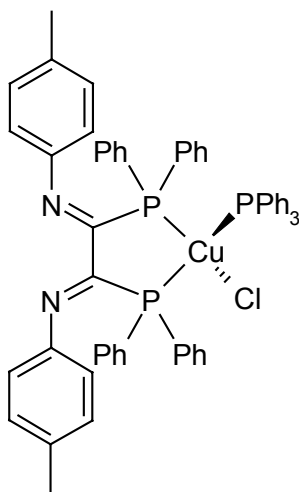
7. Ersetzt man den Liganden **1d** durch den sterisch weniger anspruchsvollen Liganden **1b**, erhält man bei der Reaktion mit dem Nickelacyclus ein Produktgemisch aus zwei Komplexen **11a** und **11b**, die einen Chinoxalinring enthalten, und einem Komplex **11**, in dem die periphere Ringschlussreaktion noch nicht aufgetreten ist. Von dem "ringgeschlossenen" Komplex **11b** konnte mittels Kristallstrukturanalyse ein Strukturmotiv erhalten werden.



8. Um die Temperaturabhängigkeit der [4+2]-Cycloaddition zu ermitteln, wurde ein Bis(rhodium(I))oxalamidinatfragment an die Diphosphineinheit des Liganden **1c** koordiniert.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experimente mit diesem Zweikernkomplex ergaben, dass die Ringschlussreaktion ab  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  stattfindet.

Bei der Koordination eines Bis(rhodium(I))dichloridfragmentes an die Diphosphineinheit des Liganden **1c** lief bei tiefen Temperaturen als Konkurrenzreaktion die Bildung eines mononuclearen Komplexes der Zusammensetzung  $(\mathbf{1c})_2\text{RhCl}$  ab. Bei Erhöhung der Temperatur reagierte dieser unter Abspaltung eines Liganden **1c** zum Zweikernkomplex der Zusammensetzung  $(\mathbf{1c})\text{Rh}_2\text{Cl}_2$ . Eine periphere Ringschlussreaktion zum Chinoxalinring konnte nicht beobachtet werden.

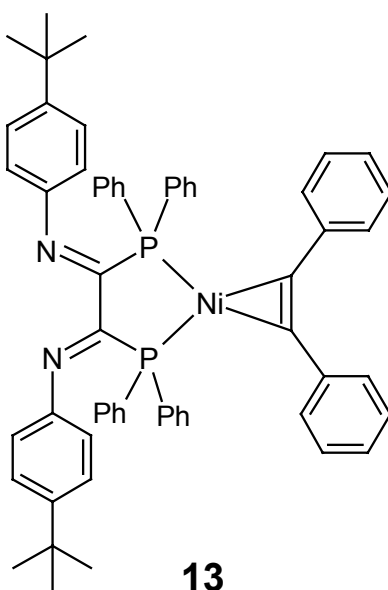
9. Die Abhängigkeit der Ringschlussreaktion am Liganden von der Koordinationsgeometrie des Metalls zeigte sich bei der Darstellung des Komplexes **12**. In diesem Komplex ist das Kupfer(I) tetraedrisch von der Diphosphineinheit des Liganden **1b**, einem Triphenylphosphino- und einem Chloroliganden umgeben. Eine Ringschlussreaktion wurde nicht beobachtet.



**12**

Von Einkristallen dieses Komplexes konnte eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.

10. Auch im Komplex **13**, einem Nickel(0)-Komplex mit dem Liganden **1c** und Tolan konnte keine Ringschlussreaktion beobachtet werden. Die Ringschlussreaktion ist demnach auch von der Oxidationsstufe des Metalls abhängig.

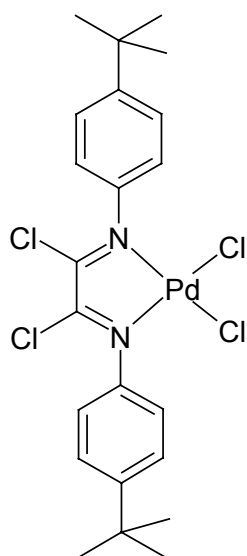


**13**

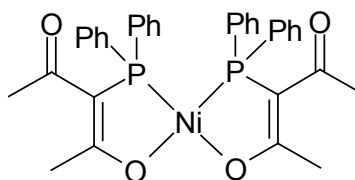


11. Um eine Koordination ausschließlich der Diimineinheit des Liganden an einem Metall zu erreichen, wurde das N,N'-Bis(p-*tert*-butylphenyl)oxalimidoylchlorid an ein Metallfragment vorkoordiniert. Anschließend sollten die Chloratome durch Phosphinogruppen ersetzt werden. Diese Versuche verliefen nicht erfolgreich. Statt der erwarteten Reaktion wurde der Komplex **14** erhalten, wenn PdCl<sub>2</sub> als Metallfragment eingesetzt wurde.

Bei der Reaktion von Bis(acetylacetonato)nickel(II) mit N,N'-Bis(mesityl)oxalimidoylchlorid konnte in geringen Ausbeuten Komplex **A** erhalten und durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden.



**14**



**A**

12. Aus den Nickelkomplexen **5** und **8** wurde das Zentralatom mittels LiBu/Diacetyldioxim eliminiert.

Anschließend konnte bei Komplex **5** das Chinoxalinderivat **15** isoliert werden.

Im Falle des Komplexes **8** entsteht unter Ringöffnung wieder das freie 2,3-Bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien **1d**.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Arbeitstechnik

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Argon als Schutzgas mit der Schlenktechnik<sup>62</sup> durchgeführt. Lösungsmittel wie THF, Ether, Toluol, Dioxan und Kohlenwasserstoffe wurden ketylgetrocknet und frisch destilliert eingesetzt. Alle anderen Lösungsmittel und Reagenzien wurden über Molsieb A4 getrocknet und destilliert.

### 4.2. Analysenmethoden

Die NMR-Spektren wurden an Geräten der Firma BRUKER AC 200 (<sup>1</sup>H-NMR: 200 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 50 MHz, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: 81 MHz) und AC 400 (<sup>1</sup>H-NMR: 400 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 100 MHz) vermessen.

Die Massenspektren wurden an den Geräten FINNIGAN MAT SSQ 710 und MAZ 95 XL aufgenommen.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem PERKIN-ELMER-System 2000 FT-IR. Die Proben wurden als Nujolverreibung gemessen.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Chromatographen vom Typ CP 9000 der Firma CHROMPACK durchgeführt. Als Trägergas wurde Wasserstoff verwendet.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Gerät des Typs KAPPA CCD der Firma NONIUS bzw. mit dem ENRAF NONIUS CAD 4 aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät LECO-CHNS-932 bestimmt. Die Halogenbestimmung erfolgte mittels argentometrischer Titration mit M/50 AgNO<sub>3</sub>-Lsg. Die Metallwerte wurden nach Aufschluss nach Arbeitsbuch 5<sup>63</sup> bestimmt.

### 4.3. Synthese der Liganden

#### 4.3.1. N,N'-Bis(phenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (Verbindung 1a)

##### 4.3.1.1. N,N'-Bis(phenyl)oxamid

0,64 mol Anilin (59,69 g) wurden in 200 ml Toluol gelöst, 0,32 mol Oxalsäurediethylester (46,83 g) zugegeben und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit warmem Ethanol bzw. mit kaltem Aceton gewaschen. Nach Absaugen und Trocknung im Vakuum wurde N,N'-Bis(phenyl)oxamid mit 65,9 % Ausbeute erhalten (0,21 mol, 50,65 g)

mp.: 266 °C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 25 °C, 200 MHz): δ (ppm) 7,15 (p-CH-Phenyl, m, 2 H), 7,37 (m-CH-Phenyl, m, 4 H), 7,86 (o-CH-Phenyl, m, 4 H), 10,84 (NH, s, 2 H)

##### 4.3.1.2. N,N'-Bis(phenyl)oxalimidoylchlorid

0,087 mol (20,9 g) N,N'-Bis(phenyl)oxamid und 0,175 mol (36,4 g) Phosphorpentachlorid wurden in 200 ml Toluol suspendiert. Die Suspension wurde unter Rückfluss erhitzt bis eine klare, gelbe Lösung entstanden war. Danach wurde noch weitere 3 h erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierte N,N'-Bis(phenyl)oxalimidoylchlorid in Form gelber Nadeln aus. Nach Abdestillation des Lösungsmittelgemisches (Toluol, POCl<sub>3</sub>) im Wasserstrahlvakuum und Extraktion des Rohproduktes mit n-Heptan wurden 65,7 % N,N'-Bis(phenyl)oxalimidoylchlorid (0,057 mol, 15,84 g) erhalten.

mp.: 118- 121 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 200 MHz): δ (ppm) 7,10 (o-CH-Phenyl, m, 4 H), 7,26 (p-CH-Phenyl, m, 2 H), 7,44 (m-CH-Phenyl, m, 4 H)

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (277,14 g/mol): ber. C: 60,67 %, H: 3,64 %, N: 10,11 %, gef.: C: 58,58 %, 60,78 %, H: 3,15 %, 3,15 %, N: 9,77 %, 10,23 %

##### 4.3.1.3. Natriumdiphenylphosphid(dioxan)

0,131 mol Diphenylchlorphosphin (28,9 g) wurden in 200 ml Dioxan gelöst. Danach wurden 0,638 mol Natrium (16,04 g, 4-facher Überschuss) zugegeben. Nach fünfständigem Erhitzen unter Rückfluss wurde die rote Suspension mit 170 ml THF

versetzt und über eine G 3- und eine G 4- Fritte von überschüssigem Natrium und entstandenem Natriumchlorid filtriert. Nach Destillation der Lösungsmittel im Vakuum wurden 38,3 g Produkt erhalten. Eine acidimetrische Natriumbestimmung ergab einen Gehalt von 66 % Natriumdiphenyl-phosphid. Ausbeute: 92,5 %.

$^1\text{H}$ -NMR (THF-D8, 27 °C, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) 3,55 (CH<sub>2</sub>-Dioxan, m, 8 H), 6,52 (p-CH-Phenyl, m, 2 H), 6,79 (o-CH-Phenyl, m, 4 H), 7,45 (m-CH-Phenyl, m, 4 H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF-D8, 27 °C, 162 MHz):  $\delta$  (ppm) -21,08 (s)

#### **4.3.1.4. N,N'-Bis(phenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (Verbindung 1a)**

3,24 mmol (0,90 g) N,N'-Bis(phenyl)oxalimidoylchlorid wurden in 50 ml THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. In diese Lösung wurden 7,17 mmol Natriumbisdiphenylphosphid(dioxan) (10 % Überschuss), gelöst in 10 ml THF, langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Destillation des Lösungsmittels im Vakuum und Umkristallisation des Rohprodukts aus warmem Toluol wurden 40 % (1,3 mmol, 0,75 g) N,N'-Bis(phenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien als gelbe Verbindung isoliert.

$^1\text{H}$ -NMR (THF- D8, 25 °C, 200 MHz):  $\delta$  (ppm) 7,04 (CH- Phenyl, m)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D8, 25 °C, 81 MHz):  $\delta$  (ppm) 4,59 (s)

MS (CI): 577 (Basis (M+1)<sup>+</sup> entspr. C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> +H<sup>+</sup>), 499 (3%, (M+1)<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 409 (3 %, (M+1)<sup>+</sup>-C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N), 393 (16 %, (M+1)<sup>+</sup>-C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>P), 288 (37 %, (M+1)<sup>+</sup>-C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>NP), 185 (15 %, (M+1)<sup>+</sup>- C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>P), 93 (54 %, (M+1)<sup>+</sup>- C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>NP<sub>2</sub>)

#### **4.3.2. N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (Verbindung 1b)**

##### **4.3.2.1. N,N'-Bis(p-tolyl)oxamid**

0,193 mol p-Toluidin (20,66 g) wurden in wenig Ethanol gelöst. Dann wurden 0,096 mol Oxalsäurediethylester (14,09 g) zugegeben und unter Rühren erhitzt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels und des entstandenen Ethanols wurde der Rückstand mit warmem Ethanol bzw. mit kaltem Aceton gewaschen, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Es wurden 60,85 % N,N'-Bis(p-tolyl)oxamid erhalten (0,059 mol, 15,73 g)

mp.: 291 °C

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 25 °C, 200 MHz): δ (ppm) 2,27 (CH<sub>3</sub>-Tolyl, s, 6 H), 7,17; 7,73 (CH-Tolyl, AA'BB', 8 H), 10,73 (NH, s, 2 H)

#### 4.3.2.2. N,N'-Bis(p-tolyl)oxalimidoylchlorid

0,036 mol (9,66 g) N,N'-Bis(p-tolyl)oxamid und 0,072 mol (15 g) PCl<sub>5</sub> wurden in 100 ml Toluol suspendiert und unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufklaren der anfangs trüben Lösung wurde weitere 3 h erhitzt. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum und Extraktion des Rückstandes mit n-Heptan konnte N,N'-Bis(p-tolyl)oxalimidoylchlorid mit 86,1 % Ausbeute (0,031 mol, 9,46 g) isoliert werden.

<sup>1</sup>H-NMR (THF – D<sub>8</sub>, 25 °C, 200 MHz): δ (ppm) 2,36 (CH<sub>3</sub>, s, 6H), 7,06; 7,26 (CH-Tolyl, AA'BB', 8 H)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 50 MHz): δ (ppm) 21,0 (CH<sub>3</sub>), 119,81 (o-C-Phenyl), 120,89 (m-C-Phenyl), 129,53 (p-C-Phenyl), 136,78 (i-C-Phenyl), 143,08 (N=C-)

EA: C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (305,07 g/mol): ber. C: 62,99 %, H: 4,63 %, N: 9,18 %, Cl: 23,24 % gef.: C: 59,52 %, 59,85 %, H: 4,59 %, 4,68 %, N: 8,69 %, 8,74 %, Cl: 21,9 %

#### 4.3.2.3. N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien

##### (Verbindung 1b)

3,5 mmol N,N'-Bis(p-tolyl)oxalimidoylchlorid (1,07 g) wurden in 40 ml THF gelöst. In diese Lösung wurden bei -78 °C 8,27 mmol Natriumdiphenylphosphid(dioxan) (15 % Überschuss), gelöst in 10 ml THF, langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abdestillation des Lösungsmittels und Umkristallisation aus 60 °C warmem Toluol wurden 45 % N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (1,59 mmol, 0,962 g) als gelbe Verbindung erhalten.

mp.: 223- 226 °C

C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (604,67 g/mol) ber. C: 79,45 %, H: 5,67 %, N: 4,63 %; gef. C: 79,16 %, 78,03 %, H: 5,71 %, 5,50 %, N: 4,56 %, 4,49 %

MS (DEI): 604 (3 %, M<sup>+</sup> entspr. C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub><sup>+</sup>), 527 (2 %, M<sup>+</sup>- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 419 (3 %, M<sup>+</sup>- C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>P), 370 (13 %, M<sup>+</sup>- C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>), 302 (Basis, M<sup>+</sup>- C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>NP), 185 (97 %, M<sup>+</sup>- C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>P), 117 (6 %, M<sup>+</sup>- C<sub>32</sub>H<sub>27</sub>NP<sub>2</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 81 MHz):  $\delta$  (ppm) 3,82 (s)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{THF-D}_8$ , 25 °C, 81 MHz):  $\delta$  (ppm) 4,62 (s)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{THF-D}_8$ , 25 °C, 200 MHz):  $\delta$  (ppm) 2,10 ( $\text{CH}_3$ , s, 6 H), 6,19, 6,69 ( $\text{CH-Tolyl}$ , AA'BB', 8H), 7,28 ( $\text{CH-Phenyl}$ , m, 26H)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{THF-D}_8$ , 25 °C, 50 MHz):  $\delta$  (ppm) 20,68 ( $\text{CH}_3$ ), 120,00 bis 136,76 (arom. C), 148,33 ( $\text{N}=\text{C-P}$ )

### 4.3.3. N,N'-Bis(p-tert-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (Verbindung 1c)

#### 4.3.3.1. N,N'-Bis(p-tert-butylphenyl)oxamid

Diese Reaktion wurde nicht unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

0,168 mol p-tert-Butylanilin (25 g) wurden in 200 ml Toluol gelöst. In diese Lösung wurden unter Rühren langsam 0,084 mol (10,63 g; 7,2 ml) Oxalylchlorid zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde kurz im Wasserbad erhitzt und noch 4 h gerührt. Nach Abkühlen der Lösung auf -40 °C fielen 0,069 mol (22,5 g) Produkt aus. Durch Einengen der Mutterlauge und erneutem Abkühlen konnten noch weitere 1,85 mmol (0,6 g) Produkt isoliert werden. Eine weitere Reinigung des Produktes war nicht nötig. Es wurden 0,071 mol (23,1 g) N,N'-Bis(p-tert-butylphenyl)oxamid erhalten, das entspricht einer Ausbeute von 84,7 %.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{DMSO-D}_6$ , 25 °C, 200 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,27 ( $\text{CH}_3$ - $^t\text{Bu}$ , s, 18 H), 7,38; 7,75 ( $\text{CH-}^t\text{BuPh}$ , AA'BB', 8 H), 10,70 (NH, s, 2 H)

#### 4.3.3.2. N,N'-Bis(p-tert-butylphenyl)oxalimidoylchlorid

0,069 mol (22,5 g) N,N'-Bis(p-tert-butylphenyl)oxamid und 0,139 mol (28,88 g) Phosphorpentachlorid wurden in 250 ml einer Mischung aus Phosphoroxychlorid und Toluol (Recyclingprodukt anderer Oxalimidoylchloridsynthesen) suspendiert. Die Suspension wurde solange erhitzt, bis sämtliche Ausgangsstoffe in Lösung gegangen waren. Danach wurde noch weitere 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abzug des Lösungsmittelgemisches wurde das erhaltene Rohprodukt mit n-Heptan extrahiert. N,N'-Bis(p-tert-butylphenyl)oxalimidoylchlorid wurde in Form von gelben Kristallen mit einer Ausbeute von 73,8 % (0,051 mol; 18,4 g) erhalten.

$C_{22}H_{26}N_2Cl_2$  (389,37 g/mol) ber. C: 67,86 %, H: 6,73 %, N: 7,19 %, Cl: 18,21 %; gef. C: 68,17 %, H: 6,66 %, N: 7,14 %, Cl: 15,48 %

$^{13}C$ -NMR (THF- $D_8$ , 25 °C, 50 MHz):  $\delta$  (ppm) 31,54 ( $CH_3$ - $tBu$ ), 35,15 ( $C$ - $tBu$ ), 121,33 ( $o$ - $CH$ - $tBuPh$ ), 126,49 ( $m$ - $C$ - $tBuPh$ ), 143,98 ( $p$ - $C$ - $tBuPh$ ), 150,57 ( $i$ - $C$ - $tBuPh$ ), 158,91 ( $N=C$ -)

#### 4.3.3.3. **N,N'-Bis(p-tert-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (Verbindung 1c)**

1,85 mmol (0,72 g) N,N'-Bis(p-tert-butylphenyl)oxalimidoylchlorid wurden in 150 ml Toluol gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung wurden 3,7 mmol (1,25 g)  $NaPPh_2$ (Dioxan), gelöst in 10 ml THF und gekühlt auf -78 °C, langsam zugetropft. Die braunschwarze Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Abzug des Lösungsmittels THF der nun gelbbraunen Lösung im Vakuum wurde feste Rückstand aus 60 °C warmem Toluol umkristallisiert. Es wurden 1,03 mmol (0,708 g) N,N'-Bis(p-tert-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (Ausbeute: 56 %) erhalten.

$C_{46}H_{46}N_2P_2$  (688,83 g/mol) ber. C: 80,2 %, H: 6,73 %, N: 4,07 %; gef. C: 79,68 %, 79,84 %, H: 6,67 %, 6,91 %, N: 4,30 %, 4,20 %

MS (CI): 689 (Basis  $(M+1)^+$  entspr.  $C_{46}H_{46}N_2P_2 + H^+$ ), 611 (2 %,  $(M+1)^+ - C_6H_6$ ), 503 (2 %,  $(M+1)^+ - C_{12}H_{12}P$ ), 370 (2 %,  $(M+1)^+ - C_{22}H_{24}P$ ), 344 (45 %,  $(M+1)^+ - C_{23}H_{23}NP$ ), 185 (19 %,  $(M+1)^+ - C_{34}H_{37}N_2P$ )

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (THF- $D_8$ , 25 °C, 81 MHz):  $\delta$  (ppm) 5,04 (s)

$^1H$ -NMR (THF- $D_8$ , 25 °C, 200 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,19 ( $CH_3$ - $tBu$ , s, 18 H), 6,9 (arom. H, m, 30 H)

$^{13}C$ -NMR (THF- $D_8$ , 25 °C, 50 MHz, PENDANT):  $\delta$  (ppm) 31,57 ( $CH_3$ - $tBu$ ), 34,63 ( $C$ - $tBu$ ), 119,75 bis 148,32 (arom. und tert. C)

#### 4.3.4. **N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (Verbindung 1d)**

##### 4.3.4.1. **N,N'-Bis(mesityl)oxamid, N,N'-Bis(mesityl)oxalimidoylchlorid**

Die Synthese wurde von N. Theyssen bzw. K. Lamm durchgeführt.

#### 4.3.4.3. Trimethylsilyldiphenylphosphin

Die Synthese wurde von L. Böttcher durchgeführt.

#### 4.3.4.4. N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (**1d**)

Die Synthese des N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien ist auf zwei verschiedenen Wegen möglich.

##### 4.3.4.4.1. Synthese des N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien **1d** aus Natriumdiphenylphosphid(dioxan)

3,67 mmol (1,33 g) N,N'-Bis(mesityl)oxalimidoylchlorid wurden in 40 ml THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. In diese Lösung wurden langsam 8,16 mmol Natriumdiphenylphosphid (11 % Überschuss), gelöst in 10 ml THF und ebenfalls auf -78 °C gekühlt, getropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und später für weitere Reaktionen verwendet. Anhand des  $^{31}\text{P}$ - NMR- Spektrums war zu schlussfolgern, dass sie zwei phosphorhaltige Produkte enthielt, von denen das eine N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien war und zu 80 % vorlag. Das andere NMR- Signal konnte anhand eines Vergleiches mit theoretischen Werten Tetraphenyldiphosphin zugeordnet werden. Eine Trennung der beiden Produkte war nicht möglich.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- D<sub>8</sub>, 27 °C, 81 MHz):  $\delta$  (ppm) -11,31 (s, C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>P<sub>2</sub>), 9,24 (s, Produkt)

##### 4.3.4.4.2. Synthese des N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien **1d** aus Trimethylsilyldiphenylphosphin

5,14 mmol (1,86 g) N,N'-Bis(mesityl)oxalimidoylchlorid und 10,28 mmol (2,66 g) Trimethylsilyldiphenylphosphin wurden unter Rühren im Wasserbad erhitzt. Das entstehende Trimethylchlorsilan wurde während der Reaktion im Vakuum abdestilliert. Nach beendeter Reaktion (keine Blasenbildung mehr im Vakuum) wurde das Rohprodukt mit n-Hexan extrahiert. 45,9 % N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (2,36 mmol, 1,56 g) wurden erhalten.

mp: 170 °C

$^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, 27 °C, 200 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,42 (o- CH<sub>3</sub>- Mes, s, 12H), 2,17 (p- CH<sub>3</sub>- Mes, s, 6 H), 6,45 (m- H- Mes, s, 4 H), 7,19 bis 7,54 (Ph, m, 20 H)



$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 27 °C, 50 MHz):  $\delta$  (ppm) 17,7 (o-  $\text{CH}_3$ - Mes), 20,6 (p-  $\text{CH}_3$ - Mes), 124,4 (C- Mes), 128,1 (m- CH- Mes), 128,8 (p- CH- Ph), 132,8 (C- Mes), 133,8 (i- C- Ph), 135,2 (i- C- Ph), 145,3 (i- C- Mes), 175,2 (N=C-P)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 27 °C, 81 MHz):  $\delta$  (ppm) 9,0 (s)

MS (CI): (m/e): 660 ( $\text{M}^+$  entspr.  $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}_2$ ), 330 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NP}$ )

#### 4.3.5. Umsetzung von N,N'-Bis(p-*tert*-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien mit Schwefel

$5,08 \cdot 10^{-5}$  mol (35 mg) **1c** wurden in 10 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung wurden  $1,27 \cdot 10^{-5}$  mol (3,26 mg) Schwefel ( $\text{S}_8$ ) gegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur hatte sich der Schwefel vollständig aufgelöst.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 27 °C, 200 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,21 ( $^t\text{Bu}-\text{CH}_3$ , s, 18H), 6,56; 6,85 ( $^t\text{BuPh}-\text{CH}$ , AA'BB', 7,2H), 7,35 bis 8,27 (PPh- CH, m, 17,3H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $\text{D}_8$ , 27 °C, 81 MHz):  $\delta$  (ppm) 34,17 (s)

MS (CI): (m/e) 753 ( $(\text{M}+1)^+$  entspr.  $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2+\text{H}$ )

#### 4.3.6. Umsetzung von N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien mit Schwefel

Man gibt zu einer Lösung von 1,30 mmol (0,895 g) **1d** in Toluol 0,331 mmol (0,085 g) Schwefel ( $\text{S}_8$ ) und lässt 24 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Abdestillation des Lösungsmittels im Vakuum und Extraktion des Rückstands aus Diethylether erhält man **1dS<sub>2</sub>** mit 63,6 % Ausbeute (0,828 mmol, 0,60 g)

mp.: 242 – 243 °C

EA:  $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2$  (M: g/mol): ber. C: 72,90 %, H: 5,84 %, N: 3,86 %, S: 8,85 %; gef. C: 73,84; 74,19 %, H: 5,88; 5,89 %, N: 3,77; 3,76 %, S: 7,12; 8,14 %

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 27 °C, 200 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,74 (o- $\text{CH}_3$ -Mesityl, s, 12H), 1,97 (o- $\text{CH}_3$ -Mesityl, s, 6H), 6,20 (m-H-Mesityl, s, 4H), 7,17 (m-H-Phenyl, m, 8H), 7,24 (p-H-Phenyl, m, 4H), 7,81 (o-H-Phenyl, m, 8H)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 27 °C, 50 MHz):  $\delta$  (ppm) 19,0 (o- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 20,3 (p- $\text{CH}_3$ -Mesityl), 123,5 (o-C-Mesityl), 127,8 (o-C-Phenyl), 129,1 (i-C-Mesityl), 130,5 (p-C-Phenyl), 131,5 (m, m-C-Mesityl), 132,4 (p-C-Mesityl), 133,2 (m-C-Phenyl), 142,5 (i-C-Phenyl), 159,3 (br, t,  $J \sim 29$  Hz, (N=C-P)<sub>2</sub>)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 27 °C, 81 MHz):  $\delta$  (ppm) 34,9 (s)

MS (CI): (m/e) 725 ((M+1) $^+$  entspr.  $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2+\text{H}$ )

#### 4.4. Synthese der Komplexe

##### 4.4.1. N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadienyl-molybdän(0)-tetracarbonyl (Verbindung 2)

204 mg (0,8 mmol)  $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_5$  und 530 mg (0,8 mmol) **1d** wurden in 5 ml THF gelöst. Dabei verfärbte sich die Lösung augenblicklich von gelb nach rot. Nachdem die Lösung 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand wurde aus einer Mischung von Toluol und THF umkristallisiert.

Ausbeute: 530 mg (76 %) dunkelrote Kristalle

EA:  $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_4\text{Mo}$  (M: g/mol): ber. C: 65,40 %, H: 5,01 %, N: 3,32 %; gef. C: 65,33 %, H: 5,07 %, N: 2,6 %

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 27 °C, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,49 ( $\text{CH}_3$ -Mes, s, br., 6H), 1,66 ( $\text{CH}_3$ -Mes, s, 6H), 1,95 ( $\text{CH}_3$ -Mes, s, 3H), 2,29 ( $\text{CH}_3$ -Mes, s, 3H), 6,19 (m-H-Mes, s, 2H), 6,73 (m-H-Mes, s, 2H), 7,21- 7,39 (o,m-H-Ph, m, 16H), 7,64 (p-H-Ph, m, 4H)

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 27 °C, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) 18,17, 20,16, 25,60 ( $\text{CH}_3$ -Mes) 123,07 – 168,87 (sek., tert. arom. C), 185,57 (N=C-P, d,  $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 28,4$  Hz), 186,12 (N=C-P, d,  $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 27,9$  Hz), 209,83 (CO, d,  $J_{\text{cis}}(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 8,3$  Hz), 213,19 (CO, d,  $J_{\text{trans}}(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 32,8$  Hz), 222,32 (CO, d,  $J_{\text{cis}}(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 6,8$  Hz)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 27 °C, 81 MHz):  $\delta$  (ppm) 7,4 (P unkoordiniert), 68,0 (P koordiniert)

MS (DCI neg.): 870 (Basis,  $\text{M}^-$  entspr.  $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}_2\text{O}_4\text{Mo}$ ), 842 (3 %,  $\text{M}^-$ -CO), 814 (1 %,  $\text{M}^-$ - $\text{C}_2\text{O}_2$ ), 790 (2 %,  $\text{M}^-$ - $\text{C}_3\text{O}_3$ ), 660 (8 %,  $\text{M}^-$ - $\text{C}_4\text{O}_4\text{Mo}$ ), 423 (97 %,  $\text{M}^-$ - $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{PO}$ ), 185 (59 %,  $\text{M}^-$ - $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{PO}_4\text{Mo}$ )

IR (Nujol):  $\nu(\text{CO})$ : 2014  $\text{cm}^{-1}$ , 1910  $\text{cm}^{-1}$ , 1891  $\text{cm}^{-1}$ , 1854  $\text{cm}^{-1}$

##### 4.4.2. N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadienyl-bis(molybdän(0)-tetracarbonyl) (Verbindung 3)

510 mg (1,70 mmol)  $(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Mo}(\text{CO})_5$  und 660 mg (0,85 mmol) **1d** wurden in 5 ml THF gelöst. Dabei kam es zu einem Farbwechsel von gelb zu rot und später langsam zu dunkelblau. Nachdem 1 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden alle flüchtigen

Bestandteile im Vakuum abgetrennt. Der verbleibende Rückstand wurde aus einer Mischung von Toluol und Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 800 mg (87 %) dunkelblaue Kristalle

EA:  $C_{52}H_{42}N_2P_2O_8Mo_2$  (M: g/mol): ber. C: 58,27 %, H: 4,19 %, N: 2,54 %; gef. C: 58,00 %, H: 3,93 %, N: 2,60 %

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 27 °C, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,66 (6H, s, p-CH<sub>3</sub>); 2,17 (12H, s, o-CH<sub>3</sub>); 5,86 (4H, s, m-CH); 6,65-7,56 (20H, m, Ph)

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 27 °C, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) 17,7 (p-CH<sub>3</sub>); 20,3 (o-CH<sub>3</sub>); 20,6 (o-CH<sub>3</sub>); 125,7 (CH, Ph); 128,9 (d,  $J = 11,0$  Hz, CH, Ph); 129,9 (m-CH, Mes); 131,5 (C, Mes); 131,6 (d,  $J(^{31}P-^{13}C) = 58,3$  Hz, i-C, Ph); 135,5 (d,  $J(^{31}P-^{13}C) = 15,8$  Hz, CH, Ph); 136,5 (C, Mes); 150,3 (d,  $J(^{31}P-^{13}C) = 4,2$  Hz, i-C, Mes); 180,8 (dd,  $J(^{31}P-^{13}C) = 25,7$  Hz,  $J = 22,5$  Hz;  $C_2P_2N_2$ ); 210,6 (d,  $^2J_{cis} = 8,1$  Hz, CO); 213,1 (d,  $^2J_{trans}(^{31}P-^{13}C) = 32,8$  Hz, CO); 222,7 (d,  $^2J_{cis}(^{31}P-^{13}C) = 6,7$  Hz, CO)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ( $C_6D_6$ , 27 °C, 81 MHz):  $\delta$  (ppm) 82,5

MS (CI neg.): 1080 ( $M^-$  entspr.  $C_{52}H_{42}N_2P_2O_8Mo_2$ ), 1052 ( $M^-$  -CO), 1024 ( $M^-$  -C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 996 ( $M^-$  -C<sub>3</sub>O<sub>3</sub>), 968 ( $M^-$  -C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)

IR (Nujol):  $\nu(CO)$ : 2025  $cm^{-1}$ , 2010  $cm^{-1}$ , 1938  $cm^{-1}$ , 1892  $cm^{-1}$ , 2014  $cm^{-1}$ , 1859  $cm^{-1}$ , 1830  $cm^{-1}$

#### **4.4.3. N,N'-Bis(p-tert-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadienyl-nickel(II)-bromid-nickel(II)-bis(tetrahydrofurano)-bromid (Verbindung 4)**

0,952 mmol (0,308 g)  $NiBr_2(THF)_{1,67}$  und 0,476 mmol (0,328 g) **1c** wurden in jeweils 10 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren zusammengegeben. Der nach der Reaktion ausgefallene Komplex wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Die Mutterlauge wurde auf -40 °C gekühlt, von dem kristallisierten Komplex wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt.

EA:  $C_{62}H_{78}N_2P_2O_4Br_4Ni_2$  (**4**[THF]<sub>2</sub>) (1414,26 g/mol) ber.: C: 52,66 %, H: 5,56 %, N: 1,98 %, Ni: 8,74 % gef. C: 52,53; 52,71 %, H: 6,03; 5,85 %, N: 2,16; 2,01 %, Ni: 8,68 %

MS (FAB in nba): 827 ( $C_{46}H_{46}N_2P_2BrNi$ , entspricht  $M^+$  -  $C_8H_{16}O_2Br_3Ni$ ), 688 ( $M^+$  -  $C_8H_{16}O_2Br_4Ni_2$ ), 611 ( $M^+$  -  $C_{14}H_{21}O_2Br_4Ni_2$ ), 344 ( $M^+$  -  $C_{31}H_{39}NPO_2Br_4Ni_2$ )

**4.4.4. 7-tert-Butyl-1-(4-tert-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-dihydro-chinoxalin-nickel(II)-bromid ([1c-Ring]NiBr<sub>2</sub>) (Verbindung 5)**

0,842 mmol (0,26 g) Nickelbromid-DME-Addukt und 0,842 mmol **1c** wurden in jeweils 10 ml THF gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur zusammengegeben. Das ausgefallene Produkt wurde anschließend mit trockenem Methanol extrahiert. Nach Abkühlen der Lösung kristallisierte [1c-Ring]NiBr<sub>2</sub> aus.

EA: C<sub>50</sub>H<sub>54</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>OBr<sub>2</sub>Ni (**5**[THF]) (M: 979,44 g/mol): ber. C: 61,32 %, H: 5,56%, N: 2,86 %, Ni: 5,98 %; gef. C: 61,42; 61,35 %, H: 5,99; 5,95 %, N: 2,75, 2,88 %, Ni 5,84 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D<sub>8</sub>, 60 °C, 200 MHz): δ (ppm) 1,05 (<sup>t</sup>Bu-H, s, 9H), 1,24 (<sup>t</sup>BuPh-H, s, 9H), 6,15 bis 8,31 (arom. H, m, 29H), 6,76 (NH, s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D<sub>8</sub>, 27 °C, 50 MHz): δ (ppm) 31,03 (CH<sub>3</sub>), 31,32 (CH<sub>3</sub>), 34,39 (<sup>t</sup>Bu), 34,66 (<sup>t</sup>Bu), 113,67 bis 146,89 (arom. und tert. C)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF-D<sub>8</sub>, 27 °C, 81 MHz): δ (ppm) 50,24 (d, J= 83 Hz), 41,62 (d, J= 83 Hz)

MS (CI) (m/e): 988 (23 %, (M+1)<sup>+</sup>+Br), 908 (65 %, (M+1)<sup>+</sup> entspr. C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Ni +H), 828 (7,4 %, (M+1)<sup>+</sup>-Br), 723 (0,7 % (M+1)<sup>+</sup>-C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>P), 219 (28 %, (M+1)<sup>+</sup>-C<sub>46</sub>H<sub>47</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>), 185 (4,4 %, (M+1)<sup>+</sup>- C<sub>34</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>PBr<sub>2</sub>Ni)

Isotopenmuster: C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Ni (entspr. M<sup>+</sup>) ber. 904 (40 %), 905 (22 %), 906 (Basis), 907 (51 %), 908 (84 %), 909 (41 %), 910 (30 %), 911 (13 %), 912 (6,5 %), gef. 904 (44 %), 905 (58 %), 906 (Basis), 907 (53 %), 908 (87 %), 909 (39 %), 910 (23 %), 911 (8,0 %), 912 (4,0%)

**4.4.5. 2,3-Bisdiphenylphosphino-5,7,8a-trimethyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,8a-dihydro-chinoxalin-nickel(II)-bromid ([1d-Ring]NiBr<sub>2</sub>) (Verbindung 8)**

1,70 mmol Nickelbromid-THF-Addukt (0,357 g) und 1,7 mmol **1d** (0,71 g) wurden bei Raumtemperatur in jeweils 10 ml THF gelöst und unter Rühren zusammengegeben. Nach beendeter Zugabe wurde 10 min auf 60 °C erhitzt, der entstandene Komplex abfiltriert und das noch vorhandene Produkt in der Mutterlauge bei Raumtemperatur zur Kristallisation gebracht. Der orangerote Komplex entstand in nahezu quantitativer Ausbeute.

EA: C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>0,5</sub>Br<sub>2</sub>Ni (**8**[THF]<sub>0,5</sub>) (M: 915,33): ber. C: 60,36 %, H: 5,07 %, N: 3,06 %, Br: 17,46 %, Ni: 6,41 %; gef. C: 60,40 %, H: 5,11 %, N: 2,90 %, Br: 17,43 %, Ni 6,67 %

$^1\text{H}$ -NMR (THF-D<sub>8</sub>, 27 °C, 400 MHz):  $\delta$  (ppm) 0,82; 1,00; 1,42; 1,48; 1,89; 2,17 (CH<sub>3</sub>, s, jeweils 3H), 5,04; 6,08 (Olefin-H, s, jeweils 1H), 6,22; 6,68 (Mesityl-CH, s, jeweils 1H), 7,06 bis 8,30 (Phenyl-CH, m, 20,5H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (THF-D<sub>8</sub>, 27 °C, 100 MHz):  $\delta$  (ppm) 16,79; 16,87; 18,62; 20,67; 20,93; 21,15 (CH<sub>3</sub>), 126,08 bis 135,1 (arom. und tert. C)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C, 81 MHz):  $\delta$  (ppm) 45,81 (d, J=78 Hz), 61,13 (d, J=78Hz)

MS (CI): 880 (34 %, (M+1)<sup>+</sup> entspr. C<sub>44</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Ni +H)

MS (DEI): 801 (0,4 %, M<sup>+</sup> +2H -Br), 585 (5,5 % M<sup>+</sup> -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>Ni), 476 (21 %, M<sup>+</sup> - C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>PBr<sub>2</sub>Ni), 185 (Basis, M<sup>+</sup> - C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>PBr<sub>2</sub>Ni)

#### **4.4.6. N,N'-Bis(p-tert-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadienyl-diphenylethin-nickel(0) ([1d]Ni(tolan)) (Verbindung 12)**

0,385 mmol Bis(cycloocta-1,5-dien)nickel(0) (0,106 g) wurden in 20 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei Raumtemperatur 0,385 mmol **1c** (0,265 g), gelöst in 10 ml THF gegeben. Dabei fand eine Farbveränderung zu blau statt. Anschließend wurde unter Rühren eine Lösung von 0,385 mmol Tolan (0,069 g) in 5 ml THF zugegeben. Die Farbe veränderte sich zu violett. Nach Abdestillation des Lösungsmittels im Vakuum und Trocknung des Produktes im Hochvakuum ( $3 \cdot 10^{-5}$  mbar) wurde der dunkel violette Feststoff mit Pentan gewaschen.

$^1\text{H}$ -NMR (THF-d<sub>8</sub>, 25 °C, 200 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,23 (CH<sub>3</sub>-<sup>t</sup>Bu, s, 18,9 H), 5,53 bis 8,30 (arom. H, m, 37H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (THF-d<sub>8</sub>, 25 °C, 50 MHz):  $\delta$  (ppm) 31,53 (CH<sub>3</sub>-<sup>t</sup>Bu), 34,63 (C-<sup>t</sup>Bu), 118,07 bis 147,78 (arom. und tert. C)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF-d<sub>8</sub>, 25 °C, 81 MHz):  $\delta$  (ppm) 34,91 (s)

MS (neg. CI) Isotopenmuster: C<sub>60</sub>H<sub>56</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ni (entspricht M<sup>-</sup>) ber.: 924 (Basis), 925 (70 %), 926 (62 %), 927 (33 %), 928 (16 %), 929 (7 %), gef.: 924 (Basis), 925 (41 %), 926 (33 %), 927 (4 %), 928 (8 %), 929 (6 %)

#### **4.4.7. [1d-Ring]Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COO) (Verbindung 10) und [1c-Ring]Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>COO) (Verbindung 11)**

Diese Komplexe wurden von Dr. R. Fischer dargestellt.

#### 4.4.8. Reaktion von N,N'-Bis(p-*tert*-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien mit Tetraäthylentetratolyloxalamidinatodirhodium(I)

$8,26 \cdot 10^{-6}$  mol (6,3 mg) Tetraäthylentetratolyloxalamidinatodirhodium(I) und  $1,65 \cdot 10^{-5}$  mol **1c** wurden in einem NMR- Röhren zusammengegeben. Dieses Röhren wurde auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dann wurden 0,6 ml auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühltes THF-D8 zugegeben. Anschließend wurden mit der Lösung mehrere  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR- Experimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (siehe Abb. 20).

#### 4.4.9. Reaktion von N,N'-Bis(p-*tert*-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien mit Tetraäthylendichlorodirhodium(I)

$1,329 \cdot 10^{-5}$  mol (5,17 mg) Tetraäthylendichlorodirhodium(I) und  $2,671 \cdot 10^{-5}$  mol **1c** (18,4 mg) wurden bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in ein inertes NMR- Röhren gegeben und in 0,5 ml auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühltem THF- D8 gelöst. Mit dieser Lösung wurden verschiedene  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - NMR- Experimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (siehe Abb. 21).

#### 4.4.10. 7-*tert*-Butyl-1-(4-*tert*-butylphenyl)-2,3-bisdiphenylphosphino-1,4-dihydrochinoxalinpalladium(II)chlorid ([**1c**-Ring]PdCl<sub>2</sub>) (Verbindung 6)

0,873 mmol (AN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (0,226 g) wurden in 25 ml THF gelöst. Unter Rühren wurde eine Lösung von 0,873 mmol **2c** (0,601 g) in 25 ml THF zugegeben. Der sehr schwer lösliche Komplex wurde im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H}$ -NMR (THF-D8,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 200 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,06, 1,15 (CH<sub>3</sub>-<sup>t</sup>Bu, s, 18 H), 6,79 bis 7,67 (arom. H, m, 28 H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF-D8,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 81 MHz):  $\delta$  (ppm) 43,54 (d), 37,67 (d)

#### 4.4.11. 2,3-Bisdiphenylphosphino-5,7,8a-trimethyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,8a-dihydrochinoxalinpalladium(II)chlorid ([**1d**-Ring]PdCl<sub>2</sub>) (Verbindung 9)

1,17 mmol N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien **1d** wurden in 20 ml THF gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 1,17 mmol (AN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (0,292 g)

in 25 ml THF getropft. Nachdem der schwerlösliche Komplex ausgefallen war, wurde er abfiltriert, mit kaltem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO- $\text{D}_6$ , 25 °C, 81 MHz):  $\delta$  (ppm) 46,86 (d,  $J = 46$  Hz), 53,63 (d,  $J = 46$  Hz)

MS (EI): 802 ( $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{P}_2\text{ClPd}$  entspricht  $\text{M}^+ - \text{Cl}$ )

#### 4.4.12. 7-*tert*-Butyl-1-(4-*tert*-butylphenyl)-2,3-bisdiphenylphosphino-1,4-dihydro-chinoxalinyll-platin(II)-chlorid ([1c-Ring]PtCl<sub>2</sub>) (Verbindung 7)

0,32 mmol (cod)PtCl<sub>2</sub> (0,12 g) wurden in 10 ml THF gelöst. Anschließend wurden 0,32 mmol **2c**, gelöst in 10 ml THF zugegeben. Nach kurzer Erwärmung auf 60 °C kristallisierte das Produkt aus.

$^1\text{H}$ -NMR (THF- $\text{D}_8$ , 27 °C, 200 MHz):  $\delta$  (ppm) 1,11; 1,15 ( $\text{CH}_3$ , s, 18H), 6,38 bis 8,01 (arom. H und NH, m, 25,3H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF- $\text{D}_8$ , 27 °C, 81 MHz):  $\delta$  (ppm) -1,49 (d), 4,38 (d), 20,16 (d,  $J = 12$  Hz), 25,05 (d,  $J = 13$  Hz), 41,82 (d), 45,80 (d)

MS (DEI): 953 ( $\text{M}^+$  entspr.  $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$ ), 918 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ), 784 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Cl}$ ), 696 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{PCl}_2$ )

#### 4.4.13. Reaktion von N,N'-Bis(p-*tert*-butylphenyl)oxalimidoylchlorid mit (AN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> zu Verbindung 14

0,44 mmol N,N'-Bis(p-*tert*-butylphenyl)oxalimidoylchlorid (0,175 g), gelöst in 10 ml THF, wurden zu 0,44 mmol (AN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (0,112 g), gelöst in 20 ml THF, gegeben. Nach beendeter Zugabe fiel ein orangefarbener Niederschlag aus, welcher sich beim Erwärmen der Lösung auf 60 °C wieder auflöste. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisierte N,N'-Bis(p-*tert*-butylphenyl)oxalimidoylchlorid-palladium(II)-chlorid Addukt aus.

EA:  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Cl}_4\text{Pd} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2$  (M: 710,9 g/mol): ber. C: 50,68 %, H: 5,95 %, N: 3,94 %, Cl: 19,95 %; gef. C: 49,55 %; 49,54 % H: 6,13 %; 6,02 %, N: 3,89 %; 3,94 % Cl: 19,83 %

MS (ESI in THF): 710 (Basis, entspricht  $\text{M}^+ + 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ )

#### 4.4.14. N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien-triphenylphosphino-kupfer(I)-chlorid ([1b]CuCl(PPh<sub>3</sub>)) (Verbindung 12)

0,6 mmol (368 mg) N,N'- Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien (**1b**), gelöst in 60 ml THF und 0,6 mmol (539 mg) Tris(triphenylphosphino)kupfer(I)chlorid, gelöst in 40 ml THF wurden bei Raumtemperatur unter Rühren zusammengegeben. Dabei fand ein Farbumschlag von gelb nach rot statt. Nach 1 h Rühren wurde die Lösung auf 10 ml eingeeengt und mit 30 ml Diethylether tropfenweise versetzt. Es fiel ein roter mikrokristalliner Niederschlag aus, welcher abfiltriert, mit Ether gewaschen und getrocknet wurde. Durch Abkühlen der Mutterlauge auf -20 °C wurden röntgenfähige Einkristalle erhalten.

Die Ausbeute lag bei 70 % (413 mg).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 27 °C, 200 MHz): δ (ppm) 2,16 (CH<sub>3</sub>-Tolyl, s, 6H), 5,58 (o-CH-Tolyl, m, 4H), 6,57 (m-CH-Tolyl, m, 4H), 7,31 (CH- Phenyl(P), m, 35 H)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 27 °C, 81 MHz): δ (ppm) -1,67 (breit)

EA: C<sub>58</sub>H<sub>49</sub>N<sub>2</sub> P<sub>3</sub>ClCu (M: 965,97 g/mol): ber. C: 72,12 %, H: 5,11 %, N: 2,90 %, Cl: 3,67 %; gef. C: 72,14 %, H: 5,26 %, N: 2,70 %, Cl: 3,67 %

#### 4.4.15. Umsetzung von ZnCl<sub>2</sub> mit N,N'-Bis(p-*tert*-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien

0,345 mmol wasserfreies ZnCl<sub>2</sub> (47 mg) wurden in 10 ml THF gelöst. Danach wurden 0,345 mmol **1c**, gelöst in 7 ml THF, unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. 0,4 ml der Lösung wurden entnommen und mit einem Tropfen THF-D<sub>8</sub> versetzt. Die Anfertigung eines <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- NMR- Spektrums ergab, dass keine Reaktion stattfand. Ich erhielt das Signal des freien Liganden **1c**. Auch im Massenspektrum war der Komplex nicht detektierbar.



## **4.5. Versuche zur Isolierung der freien Liganden aus den Komplexen 5 und 8**

### **4.5.1. Reaktion von [1c-Ring]NiBr<sub>2</sub> (Verbindung 5) mit Lithiumdiacetyldioximat (LiO-N=C(CH<sub>3</sub>)-C(CH<sub>3</sub>)=N-OH) zu Verbindung 15**

0,284 mmol Diacetyldioxim (33 mg) wurden in 5 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei Raumtemperatur 0,284 mmol Butyllithium (0,18 ml einer 1,6 M Lösung in n-Hexan) gegeben. Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde diese Lösung in eine Lösung von 0,142 mmol [1c-Ring]NiBr<sub>2</sub> in 10 ml THF unter Rühren eingetropft. Nach einer Reaktionszeit von 10 h wurde die Lösung zur Trockne eingeeengt, in Diethylether aufgenommen und filtriert. Nach erneutem Einengen erhielt ich einen hellorangeroten harzigen Feststoff.

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D<sub>8</sub>, 27 °C, 400 MHz): δ (ppm) 1,13 (CH<sub>3</sub>, s, 9H), 1,32 (CH<sub>3</sub>, s, 9H), 6,22 bis 7,52 (arom. H und NH, m, 27,4H), 10,38 (NH, s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D<sub>8</sub>, 27 °C, 100 MHz): δ (ppm) 31,65, 31,80 (CH<sub>3</sub>), 34,29, 34,82 (C-<sup>t</sup>Bu), 114,07 bis 154,08 (arom. und tert. H)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (THF-D<sub>8</sub>, 27 °C, 81 MHz): δ (ppm) -12,96 (d, J= 172 Hz), -2,61 (d, J= 172 Hz)

MS (DEI): 688 (33 %, M<sup>+</sup> entspr. C<sub>46</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>), 631 (2 %, M<sup>+</sup> -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 185 (5 %, M<sup>+</sup> -C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>P), 57 (Basis, M<sup>+</sup> -C<sub>42</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>)

### **4.5.2. Umsetzung von [1d-Ring]NiBr<sub>2</sub> (Verbindung 8) mit Lithiumdiacetyldioximat (LiO-N=C(CH<sub>3</sub>)-C(CH<sub>3</sub>)=N-OH)**

Die Reaktionsführung ist analog der von 3.3.1.

0,632 mmol Diacetyldioxim wurden mit 0,632 mmol Butyllithium zur Reaktion gebracht. Die Lösung wurde zu einer Lösung von 0,316 mmol [1d-Ring]NiBr<sub>2</sub> (**8**) gegeben und über Nacht rühren gelassen. Nach oben beschriebener Aufarbeitung erhielt ich den Liganden **1d** in seiner offenkettigen Form wieder. Sämtliche analytischen Daten stimmen mit denen unter 3.1.4.4.2. beschriebenen überein.

#### **4.6. Kreuzkupplung**

7,75  $\mu\text{mol}$  des Präkatalysators wurden in ein Schlenkgefäß eingewogen. Danach wurden 3,88 mmol Mesitylmagnesiumbromid (3,9 ml, 1 M Lsg. in THF), 3,88 mmol p-Bromtoluol (6,6 g), gelöst in 6,1 ml THF, und 0,9 ml n-Dekan als Standard zugegeben.

Im Falle der Verwendung von  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Präkatalysatoren wurden nach 10 min, 1 h, 2 h und 22 h Aliquote á 1 ml entnommen. Nach Hydrolyse mit auf 0 °C gekühlter halbkonzentrierter Salzsäure, Extraktion mit 2 ml Toluol und Neutralisation und Trocknung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurden die Proben mittels GC und GC-MS identifiziert.

## 5. Literaturverzeichnis

- <sup>1</sup> Mueller, C.; Lachicotte, R. J.; Jones, W. D.; *Organometallics* **2002**, 21(9), 1975
- <sup>2</sup> Trebbe, R.; Goddard, R.; Rufinska, A.; Seevogel, K.; Poerschke, K.-R.; *Organometallics* **1999**, 18(13), 2466
- <sup>3</sup> Rosa, P.; Ricard, L.; Mathey, F.; Le Floch, P.; *Organometallics* **1999**, 18(17), 3348
- <sup>4</sup> Wicht, D. K.; Kourkine, I. V.; Kovacik, I.; Glueck, D. S.; Concolino, T. E.; Yap, G. P. A.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L.; *Organometallics* **1999**, 18(25), 5381
- <sup>5</sup> Tsiavalariis, G.; Haubrich, S.; Merckle, C.; Blumel, J.; *Synlett* **2001**, (3), 391-393
- <sup>6</sup> Balaji, B. S.; Obora, Y.; Ohara, D.; Koide, S.; Tsuji, Y.; *Organometallics* **2001**, 20(25), 5342
- <sup>7</sup> Boschi, T.; Uguagliati, P.; Crociani, B.; *J. Organometal. Chem.* **1971**, 30(2), 283
- <sup>8</sup> Kemmitt, R. D. W.; Moore, R. D.; *J. Chem. Soc. A* **1971**, (15), 2472
- <sup>9</sup> McGuinness, D. S.; Cavell, K. J.; Yates, B. F.; Skelton, B. W.; White, A. H.; *Journal of the American Chemical Society* **2001**, 123(34), 8317
- <sup>10</sup> Bennett, M. A.; Kwan, L.; Rae, A. D.; Wenger, E.; Willis, A. C.; *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2002**, (2), 226-233
- <sup>11</sup> Noyori, R.; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2108
- <sup>12</sup> Fan, Q.-H.; Deng, G.-J.; Lin, C.-C.; Chan, A. S. C.; *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12(8), 1241
- <sup>13</sup> Fernandez, E.; Gillon, A.; Heslop, K.; Horwood, E.; Hyett, D. J.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; *Chemical Communications (Cambridge)* **2000**, (17), 1663
- <sup>14</sup> Walther, D.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 405(1), 8
- <sup>15</sup> Tom Dieck, H.; Svoboda, M.; Greiser, T.; *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Organic Chemical* **1981**, 36B(7), 823
- <sup>16</sup> Ittel, S. D.; *Inorg. Synth.* **1990**, 28(Reagents Transition Met. Complex Organomet. Synth.), 98
- <sup>17</sup> Pallenberg, A. J.; Marschner, T. M.; Barnhart, D. M.; *Polyhedron* **1997**, 16(16), 2711
- <sup>18</sup> Walther, D.; Ritter, U.; Kempe, R.; Sieler, J.; Undeutsch, B.; *Chem. Ber.* **1992**, 125(7), 1529
- <sup>19</sup> Kirmse, R.; Stach, J.; Walther, D.; Boettcher, R.; *Z. Chem.* **1980**, 20(6), 224
- <sup>20</sup> Groshens, T. G.; Henne, B.; Bartak, D.; Klabunde, K. J.; *Inorg. Chem.* **1981**, 20(11), 3629
- <sup>21</sup> Reagen, W. K.; Radonovich, L. J.; *J. Am. Chem. Society* **1989**, 111(11), 3881

- <sup>22</sup> Walther, D.; Kreisel, G.; Kirmse, R.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 487, 149
- <sup>23</sup> De Bruin, B.; Bill, E.; Bothe, E.; Weyhermueller, T.; Wieghardt, K.; *Inorganic Chemistry* **2000**, 39(13), 2936
- <sup>24</sup> Bock, H.; Tom Dieck, H.; *Chem. Ber.* **1967**, 100(1), 228-46
- <sup>25</sup> Walther, D.; Teutsch, M.; *Z. Chem.* **1976**, 16(3), 118
- <sup>26</sup> Ehlers, J.; Tom Dieck, H.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 560, 80
- <sup>27</sup> Aumann, R.; Heinen, H.; *Chem. Ber.* **1989**, 122(6), 1139
- <sup>28</sup> Richmond, T. G.; King, M. A.; Kelson, E. P.; Arif, A. M.; *Organometallics* **1987**, 6(9), 1995
- <sup>29</sup> Otsuka, S.; Yoshida, T.; Nakamura, A.; *Inorg. Chem.* **1967**, 6(1), 20
- <sup>30</sup> Polm, L. H.; Van Koten, G.; Elsevier, C. J.; Vrieze, K.; Van Santen, B. F. K.; Stam, C. H.; *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304(3), 353
- <sup>31</sup> Tom Dieck, H.; Diercks, R.; Stamp, L.; Bruder, H.; Schuld, T.; *Chem. Ber.* **1987**, 120(12), 1943
- <sup>32</sup> Breuer, J.; Frühauf, H.-W.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; *Inorganica Chimica Acta* **1999**, 291(1-2), 438
- <sup>33</sup> Imhof, W.; Göbel, A.; Beckert, R.; Billert, T.; Goerls, H.; *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 590(1), 104
- <sup>34</sup> Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.; *Chem. Rev.* **2000**, (100), 1169
- <sup>35</sup> Killian, C. M.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.; *Organometallics* **1997**, (16), 2005
- <sup>36</sup> Walther, D.; Döhler, T.; Theyssen, N.; Görls, H.; *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, (8), 2049
- <sup>37</sup> Wuckelt, J.; Döring, M.; Görls, H.; Langer, P.; *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, (3), 805
- <sup>38</sup> Döring, M.; Fehling, P.; Görls, H.; Imhof, W.; Beckert, R.; Lindauer, D.; *J. Prakt. Chem.* **1999**, No.8 (341), 748
- <sup>39</sup> Fehling, P.; Döring, M.; Knoch, F.; Beckert, R.; Görls, H.; *Chem. Ber.* **1995**, 128(4), 405
- <sup>40</sup> Cotton, F. A.; Darensbourg, D. J.; Ilsley W. H.; *Inorg. Chem.* **1981**, (20), 578
- <sup>41</sup> Fischer, R.; persönliche Mitteilung
- <sup>42</sup> Saito, K.; Omura Y.; Maekawa, E.; *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2573
- <sup>43</sup> Saito; K. Omura Y.; Maekawa, E.; Gassmann, P. G.; *Bull. Chem Soc. Jap.* **1990**, 63, 395
- <sup>44</sup> Grimme, W.; Gommers, T.; Roth, W. R.; Breukmann, R.; *Angew. Chem.* **1992**, 104, 867
- <sup>45</sup> Capuano, L.; Moersdorf, P.; *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 2178
- <sup>46</sup> Aresta, M.; Nobile, C. F.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 636

- <sup>47</sup> Aresta, M.; Nobile, C. F.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 708
- <sup>48</sup> Hoberg, H.; Schäfer, D.; Burghart, G.; Krüger, C.; Romao, M. J.; *J. organomet. Chem.* **1984**, (266), 203
- <sup>49</sup> Hoberg, H.; Peres, Y.; Krüger, C.; Tsay, Y.-H.; *Angew. Chem.* **1987**, (99), 799
- <sup>50</sup> Yamamoto, Y.; Igarashi, K.; Komiya, S.; Yamamoto, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, (102), 7448
- <sup>51</sup> Hoberg, H.; Ballesteros, A.; Sigan, S.; Jegat, C.; Bärhausen, D.; Milchereit, A.; *J. organomet. Chem.* **1991**, (407), C23
- <sup>52</sup> Rode, C.; Dissertation, Jena **2002**
- <sup>53</sup> Böttcher, L.; laufende Dissertation
- <sup>54</sup> Juan, K.; Scott, W. J.; *Tetrahedr. Lett.* **1991**, (32), 189;
- <sup>55</sup> Tamao, K.; Sumitani, K.; Kiso, Y.; Zembayashi, M.; Fujioka, A.; Kodama, S.; Nakajima, I.; Minato, A.; Kumada, M.; *Bullet. Chem. Soc. Japan* **1976**, (49), 1958
- <sup>56</sup> Park, K.; Yuan, K.; Scott, W. J.; *J. Org. Chem.* **1993**, (58), 4866
- <sup>57</sup> Hayashi, T.; Konishi, M.; Kobori, Y.; Kumada, M.; Higuchi, T.; Hirotsu, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, (106), 158
- <sup>58</sup> Huang, J.; Nolan, S. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, (121), 9889
- <sup>59</sup> Percec, V.; Bae, J. J.; Hill, D. H.; *J. Org. Chem.* **1995**, (60), 1060
- <sup>60</sup> Percec, V.; Bae, J. J.; Zhao, M.; Hill, D. H.; *J. Org. Chem.* **1995**, (60), 1066
- <sup>61</sup> Wolfe, J. P.; Singer, R. A.; Yang, B. H.; Buchwald, S. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, (121), 9550
- <sup>62</sup> Heyn, B.; Hipler, B.; Kreisel, G.; Schreer, H.; Walther, D.; *Anorganische Synthesechemie-Ein integriertes Praktikum*, Springer- Verlag, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo; Hongkong, Barcelona, **1990**, 2. Auflage
- <sup>63</sup> Jäger, E.; Schöne, K.; Werner, G.; *Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie*, Leipzig, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, **1981**, 2. durchgesehene Auflage
- <sup>64</sup> Devasagayaraj, A.; Stüdemann, T.; Knochel, P.; *Angew. Chem.* **1995**, (107), 2952
- <sup>65</sup> Antsyshkina, A. S.; Porai-Koshits, M. A.; *Kristallographia* **1958**, (3), 676
- <sup>66</sup> Grob, T.; Neumüller, B.; Harms, K.; Greiner, A.; Dehnicke, K.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, (627), 1928

# Anhang

# Verzeichnis der Verbindungen

- 1a** N,N'-Bis(phenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien
- 1b** N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien
- 1c** N,N'-Bis(p-*tert*-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien
- 1d** N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien
- 2** N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadienyl-molybdän(0)-tetracarbonyl
- 3** N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadienyl-bis(molybdän(0)-tetracarbonyl)
- 4** N,N'-Bis(p-*tert*-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadienyl-nickel(II)-bromid-nickel(II)-bis(tetrahydrofurano)-bromid
- 5** 7-*tert*-Butyl-1-(4-*tert*-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-dihydro-chinoxalinnickel(II)-bromid
- 6** 7-*tert*-Butyl-1-(4-*tert*-butylphenyl)-2,3-bisdiphenylphosphino-1,4-dihydrochinoxalinpalladium(II)chlorid
- 7** 7-*tert*-Butyl-1-(4-*tert*-butylphenyl)-2,3-bisdiphenylphosphino-1,4-dihydro-chinoxalinplatin(II)-chlorid
- 8** 2,3-Bisdiphenylphosphino-5,7,8a-trimethyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,8a-dihydrochinoxalinnickel(II)-bromid
- 9** 2,3-Bisdiphenylphosphino-5,7,8a-trimethyl-1-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,8a-dihydrochinoxalinpalladium(II)chlorid
- 10** (N,N'-Bis(mesityl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien)-1-oxo-2-nickelacyclopentan-5-on
- 11** (N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien)-1-oxo-2-nickelacyclopentan-5-on
- 11a,b** 7-Methyl-1-(p-tolyl)-2,3-bisdiphenylphosphino-1,4-dihydrochinoxalin-1-oxo-2-nickelacyclopentan-5-on
- 12** N,N'-Bis(p-tolyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadien-triphenylphosphino-kupfer(I)-chlorid
- 13** N,N'-Bis(p-*tert*-butylphenyl)-2,3-bis(diphenylphosphino)-1,4-diazadienyl-diphenylethinnickel(0)
- 14** N,N'-Bis(p-*tert*-butylphenyl)oxalimidoylchloridopalladium(II)-chlorid
- 15** 7-*tert*-Butyl-1-4-*tert*-butylphenyl-2,3-bisdiphenylphosphino-1,4-dihydrochinoxalin

## Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen 1b und 1c

Verbindung	<b>1b</b>	<b>1c</b>
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>46</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht (ber.) (g/mol)	604.63	688.79
a (Å)	21.7489(8)	31.3604(9)
b (Å)	6.3620(2)	38.780(1)
c (Å)	12.8609(6)	6.3478(2)
$\alpha$ (°)	90.00	90.00
$\beta$ (°)	115.479(2)	90.00
$\gamma$ (°)	90.00	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	1606.4(1)	7719.9(4)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)
Z	2	8
Dichte (ber.) (g/cm <sup>3</sup> )	1.250	1.185
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	C2	Fdd2
Kristallfarbe	farblos	farblos
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	1.67	1.47
min.- max. Transmission	0.9658- 0.9835	0.9545- 0.9600
gemessene Reflexe	4265	9627
unabhängige Reflexe	2532 (R <sub>int</sub> = 0.0296)	3155 (R <sub>int</sub> = 0.0497)
beob. Reflexe $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$	2233	2727
verf./ fixe Parameter	267/1	318/1
GOOF	1.004	1.060
R <sub>1obs</sub>	0.0383	0.0470
wR <sub>2obs</sub>	0.0831	0.0902
Restelektronendichte (max./min.) (eÅ <sup>-3</sup> )	0.204/ -0.199	0.220/ -0.278



## Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen 1d und 1b=O

Verbindung	<b>1d<sup>1</sup></b>	<b>1b=O</b>
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> * CHCl <sub>3</sub>	C <sub>40</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht (ber.) (g/mol)	780.10	636.63
a (Å)	10.9955(2)	16.4345(5)
b (Å)	11.0908(4)	12.3660(5)
c (Å)	18.6186(6)	16.3540(4)
α (°)	88.207(1)	90.00
β (°)	77.765(2)	94.429(3)
γ (°)	65.120(2)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	2008.7(1)	3313.68(19)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)
Z	2	4
Dichte (ber.) (g/cm <sup>3</sup> )	1.290	1.276
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	-P2 <sub>1</sub> /c
Kristallfarbe	gelb	orange
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	3.42	1.7
min.- max. Transmission	0.9666- 0.9798	0.9477- 0.9832
gemessene Reflexe	14121	24310
unabhängige Reflexe	9053 (R <sub>int</sub> = 0.0559)	6730 (R <sub>int</sub> = 0.1282)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	6598	4229
verf./ fixe Parameter	641/0	551/0
GOOF	1.059	1.015
R <sub>1obs</sub>	0.0476	0.0617
wR <sub>2obs</sub>	0.1309	0.1158
Restelektronendichte (max./min.) (eÅ <sup>-3</sup> )	0.287/ -0.461	0.215/ -0.344

<sup>1</sup> Verbindung kristallisiert mit einem Molekül Chloroform

## Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen 2 und 3

Verbindung	2	3
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>42</sub> Mo <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht (ber.)	868.72	1076.70
a (Å)	9.8386(2)	22.1781(12)
b (Å)	21.4220(5)	11.6526(6)
c (Å)	20.0408(3)	20.2670(11)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	95.692(1)	113.403(4)
γ (°)	90.00	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	4203.0(1)	4806.8(4)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)
Z	4	4
Dichte (ber.) (g/cm <sup>3</sup> )	1.373	1.488
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	C2/c
Kristallfarbe	schwarz-rot	schwarz
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	4.35	6.44
min.- max. Transmission	0.9578- 0.9661	0.9267- 0.9503
gemessene Reflexe	16891	7923
unabhängige Reflexe	9380 (R <sub>int</sub> = 0.0302)	4925 (R <sub>int</sub> = 0.0262)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	7220	4062
verf./ fixe Parameter	514/0	298/0
GOOF	1.023	1.095
R <sub>1obs</sub>	0.0385	0.0456
wR <sub>2obs</sub>	0.0904	0.1151
Restelektronendichte (min./max.) (eÅ <sup>-3</sup> )	0.600/ -0.506	0.779/ -0.990

## Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen 4 und 5

Verbindung	4 <sup>1</sup>	5 <sup>2</sup>
Summenformel	C <sub>64</sub> H <sub>82</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>4.50</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>54</sub> H <sub>62</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht (ber.)	1450.32	1051.53
a (Å)	21.0209(3)	18.571(2)
b (Å)	17.5667(3)	14.2390(10)
c (Å)	18.3020(3)	21.549(3)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	100.0980(10)	104.96(2)
γ (°)	90.00	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	6653.65(18)	5505.1(10)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)
Z	4	4
Dichte (ber.) (g/cm <sup>3</sup> )	1.448	1.269
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n
Kristallfarbe	braun	braun
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	30.62	19
min.- max. Transmission	0.257- 0.292	0.7024- 0.8041
gemessene Reflexe	88822	9546
unabhängige Reflexe	15202 (R <sub>int</sub> = 0.0723)	9261 (R <sub>int</sub> = 0.0562)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	10464	5082
verf./ fixe Parameter	700/0	567/0
GOOF	1.040	1.000
R <sub>1</sub> <sub>obs</sub>	0.0506	0.0596
wR <sub>2</sub> <sub>obs</sub>	0.1251	0.1567
Restelektronendichte (min./max.) (eÅ <sup>-3</sup> )	1.168/ -0.806	1.238/ -0.690

<sup>1</sup> Verbindung kristallisiert mit 2,5 Molekülen THF

<sup>2</sup> Verbindung kristallisiert mit 2 Molekülen THF

## Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen 6 und 7

Verbindung	<b>6</b> <sup>1</sup>	<b>7</b> <sup>2</sup>
Summenformel	C <sub>58</sub> H <sub>70</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> Pd	C <sub>54</sub> H <sub>62</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt
Molekulargewicht (ber.)	1082.40	1098.99
a (Å)	18.5913(3)	18.5552(9)
b (Å)	14.0835(4)	14.0777(6)
c (Å)	21.5903(6)	21.6152(7)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	104.9300(10)	104.845(2)
γ (°)	90.00	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	5462.2(2)	5457.7(4)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)
Z	4	4
Dichte (ber.) (g/cm <sup>3</sup> )	1.316	1.337
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n
Kristallfarbe	braun	gelb
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	5.41	27.66
min.- max. Transmission	0.9089- 0.9479	0.6077- 0.7694
gemessene Reflexe	20954	21216
unabhängige Reflexe	12444 (R <sub>int</sub> = 0.0767)	12062 (R <sub>int</sub> = 0.0607)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	9823	6529
verf./ fixe Parameter	562/0	563/0
GOOF	1.241	0.886
R <sub>1obs</sub>	0.1310	0.0448
wR <sub>2obs</sub>	0.1971	0.1017
Restelektronendichte (min./max.) (eÅ <sup>-3</sup> )	1.226/ -1.441	1.120/ -0.853

<sup>1</sup> Verbindung kristallisiert mit 3 Molekülen THF

<sup>2</sup> Verbindung kristallisiert mit 2 Molekülen THF

## Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen 8 und 9

Verbindung	8	9 <sup>1</sup>
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>42</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> NiP <sub>2</sub>	C <sub>50</sub> H <sub>54</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>1...5</sub> P <sub>2</sub> Pd
Molekulargewicht (ber.)	879.27	946.19
a (Å)	20.3600(3)	14.4502(6)
b (Å)	11.0980(1)	24.9850(10)
c (Å)	17.9282(2)	14.6521(5)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	108.304(1)	112.360(3)
γ (°)	90.00	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	3846.01(8)	4892.2(3)
Messtemperatur (K)	120(2)	183(2)
Z	4	4
Dichte (ber.) (g/cm <sup>3</sup> )	1.519	1.285
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	Cc	P2 <sub>1</sub> /n
Kristallfarbe	rotbraun	gelb
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	14.42	5.91
min.- max. Transmission	0.9165- 1.0	0.9010- 0.9432
gemessene Reflexe	25156	13135
unabhängige Reflexe	4692 (R <sub>int</sub> = 0.0442)	7502 (R <sub>int</sub> = 0.0377)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	4654	4810
verf./ fixe Parameter	461/2	508/8
GOOF	1.109	0.953
R <sub>1obs</sub>	0.0184	0.0572
wR <sub>2obs</sub>	0.0498	0.1658
Restelektronendichte (min./max.) (eÅ <sup>-3</sup> )	0.199/ -0.181	1.069/ -0.475

<sup>1</sup> Verbindung kristallisiert mit 1,5 Molekülen THF

## Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindungen 10 und 11b

Verbindung	10	11b
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>49</sub> N <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	C <sub>45</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht (ber.)	830.56	939.70
a (Å)	12.6055(3)	8.8883(3)
b (Å)	16.4881(4)	26.1761(9)
c (Å)	20.9493(6)	19.3778(6)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	99.186(2)	95.384(2)
γ (°)	90.00	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	4298.3(2)	4488.6(3)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)
Z	4	4
Dichte (ber.) (g/cm <sup>3</sup> )	1.283	1.391
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c
Kristallfarbe	rot	-
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	5.68	8.4
min.- max. Transmission	0.9454- 0.9560	0.8500- 0.9059
gemessene Reflexe	45176	16022
unabhängige Reflexe	9656 (R <sub>int</sub> = 0.1153)	9655 (R <sub>int</sub> = 0.1017)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	6543	7611
verf./ fixe Parameter	499/0	518/0
GOOF	1.055	1.351
R <sub>1obs</sub>	0.0696	0.1896
wR <sub>2obs</sub>	0.1621	0.2753
Restelektronendichte (min./max.) (eÅ <sup>-3</sup> )	1.226/ -1.441	1.392/ -0.876

**Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindung 12 und für den Ni(P,O)-Komplex**

Verbindung	<b>12<sup>1</sup></b>	<b>Ni(P,O) (A)</b>
Summenformel	C <sub>66</sub> H <sub>65</sub> ClCuN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>3</sub>	C <sub>37</sub> H <sub>35</sub> NiO <sub>4</sub> P <sub>2</sub>
Molekulargewicht (ber.)	1110.10	664.30
a (Å)	22.3892(4)	15.3123(4)
b (Å)	19.2933(4)	11.9242(3)
c (Å)	26.6209(4)	19.3634(4)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	90.00	111.5780(10)
γ (°)	90.00	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	11499.2(4)	3287.73(14)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)
Z	8	4
Dichte (ber.) (g/cm <sup>3</sup> )	1.282	1.342
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pbca	P2 <sub>1</sub> /c
Kristallfarbe	rotbraun	orange
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	5.56	7.26
min.- max. Transmission	0.9363- 0.9465	0.8009- 0.9309
gemessene Reflexe	24530	13930
unabhängige Reflexe	13087 (R <sub>int</sub> = 0.0450)	7541 (R <sub>int</sub> = 0.0311)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	7232	5983
verf./ fixe Parameter	676/0	395/0
GOOF	0.880	1.031
R <sub>1obs</sub>	0.0440	0.0450
wR <sub>2obs</sub>	0.1057	0.1156
Restelektronendichte (min./max.) (eÅ <sup>-3</sup> )	0.742/ -0.493	1.294/ -0.465

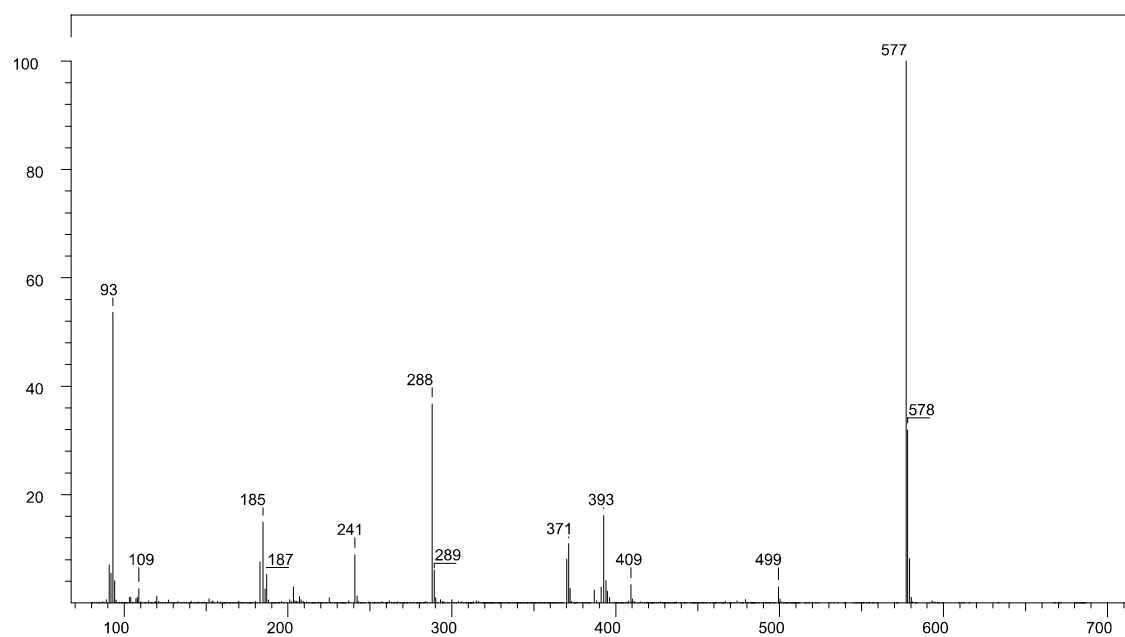
<sup>1</sup> Verbindung kristallisiert mit 2 Molekülen THF

## Kristalldaten und Strukturlösungen für die Verbindung 14

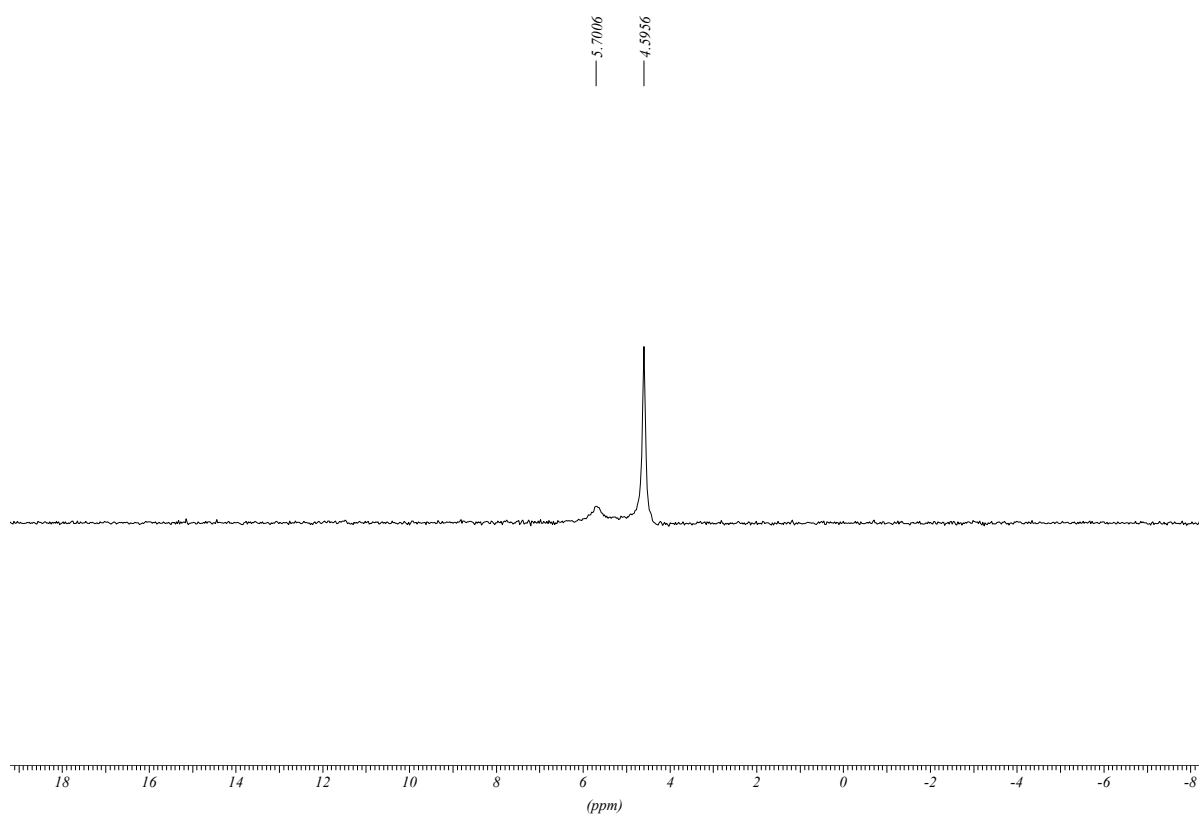
Verbindung	<b>14<sup>1</sup></b>
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Pd
Molekulargewicht (ber.)	710.86
a (Å)	35.0640(10)
b (Å)	9.1553(2)
c (Å)	23.7386(7)
α (°)	90.00
β (°)	120.0900(10)
γ (°)	90.00
V (Å <sup>3</sup> )	6593.6(3)
Messtemperatur (K)	183(2)
Z	8
Dichte (ber.) (g/cm <sup>3</sup> )	1.432
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Kristallfarbe	gelb
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	9.16
min.- max. Transmission	0.8981- 0.9221
gemessene Reflexe	22377
unabhängige Reflexe	7460 (R <sub>int</sub> = 0.0715)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ(F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	4699
verf./ fixe Parameter	321/0
GOOF	0.951
R <sub>1</sub> <sub>obs</sub>	0.0507
wR <sub>2</sub> <sub>obs</sub>	0.1352
Restelektronendichte (min./max.) (eÅ <sup>-3</sup> )	1.035/ -0.920

<sup>1</sup> Verbindung kristallisiert mit 2 Molekülen THF

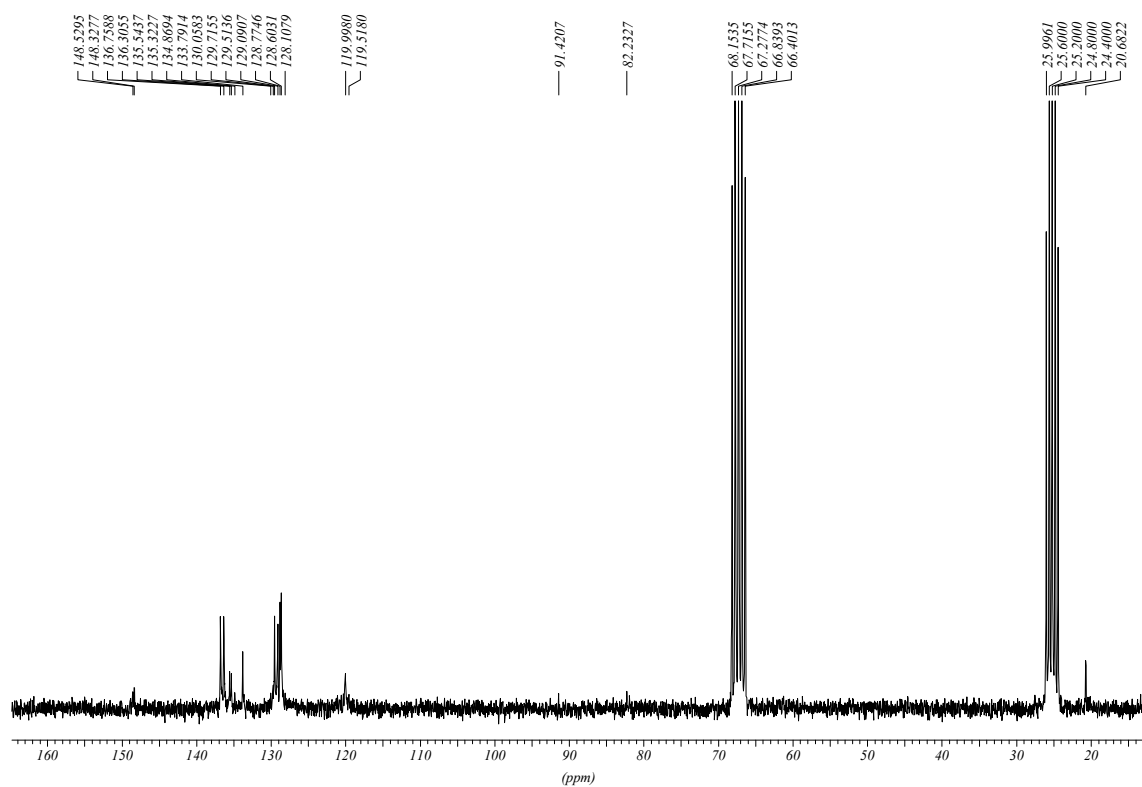
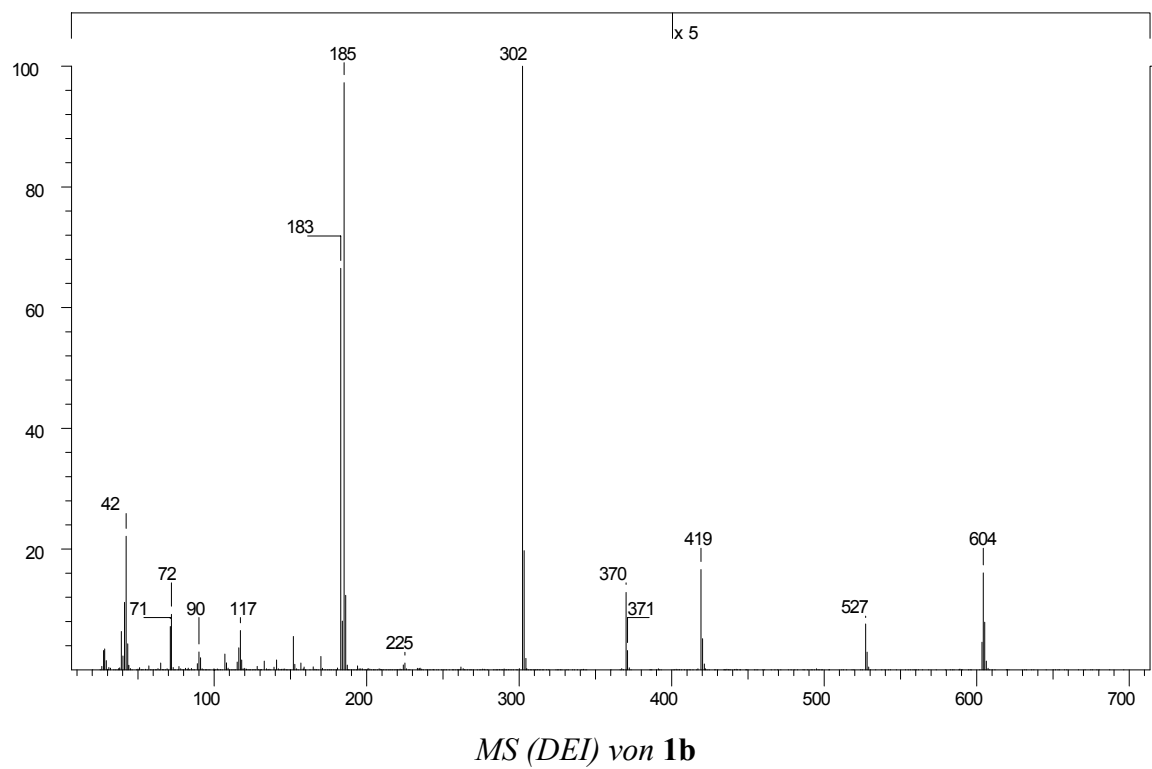


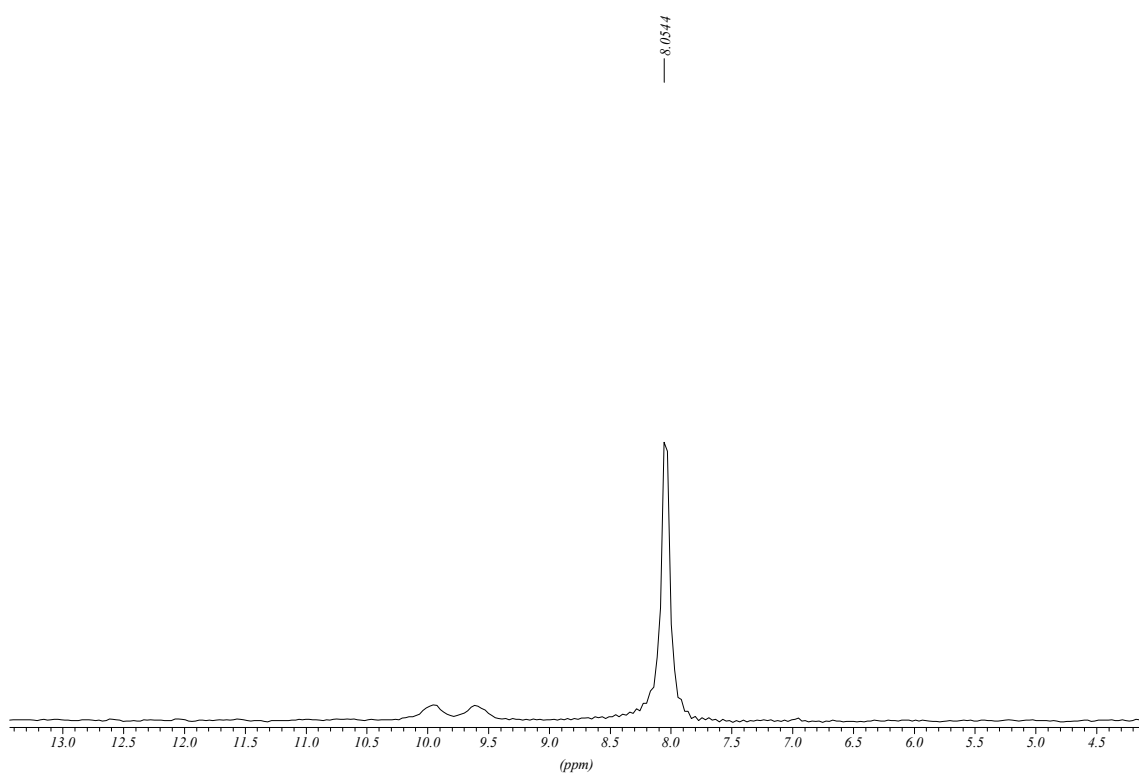


*MS (CI) von 1a*

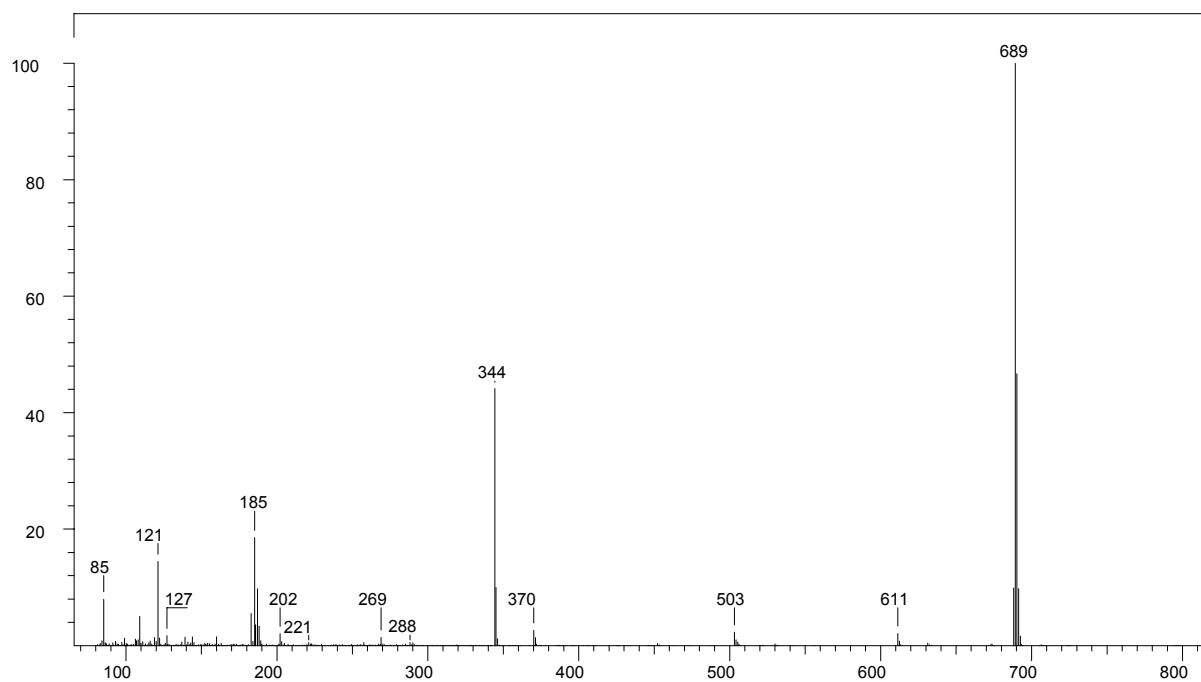


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz) von **1a** in THF-D8 bei RT

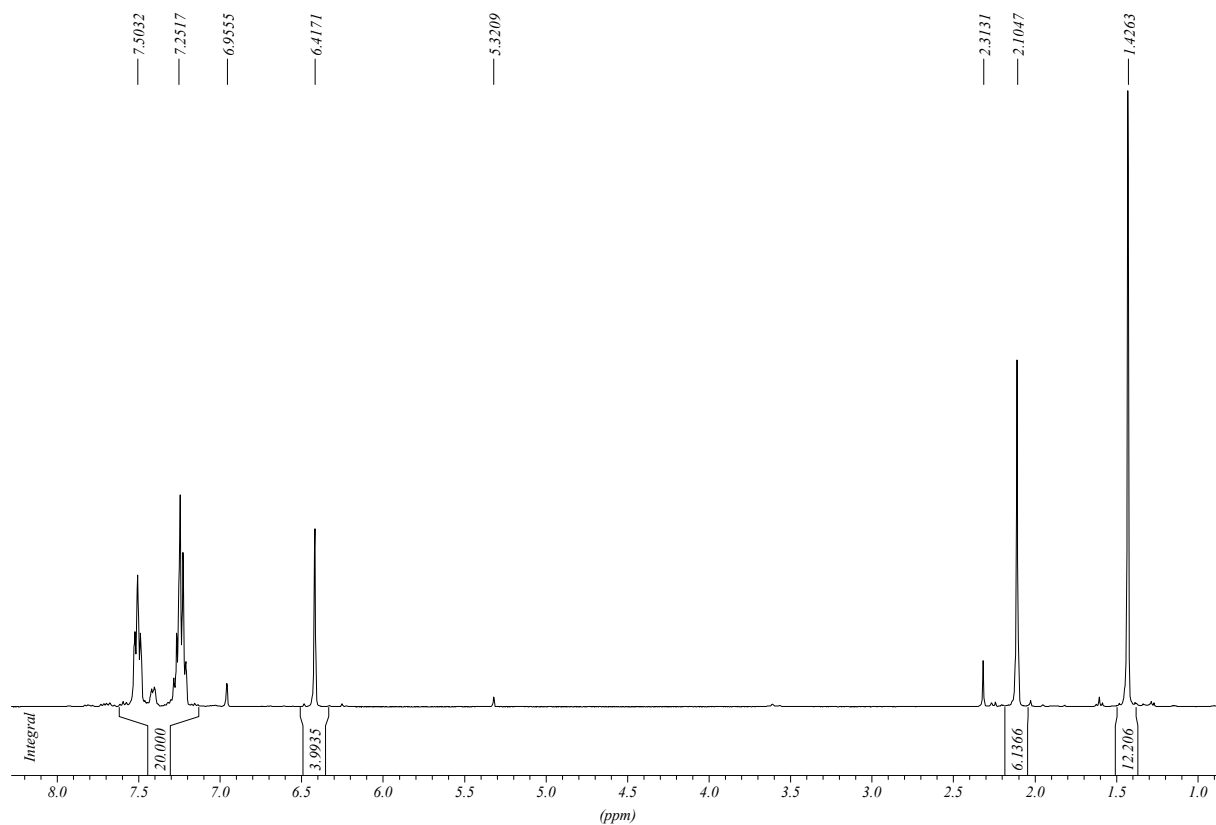




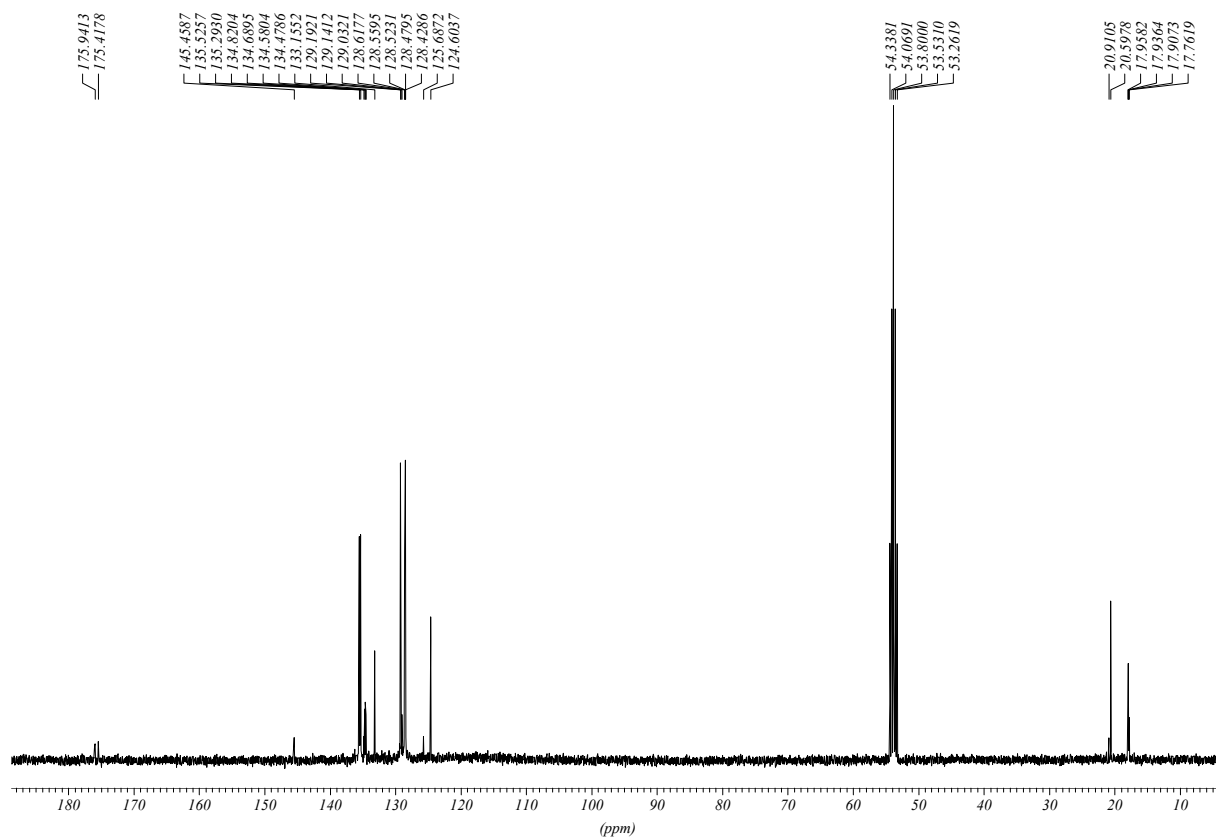
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz) von **1c** in THF-D8 bei RT



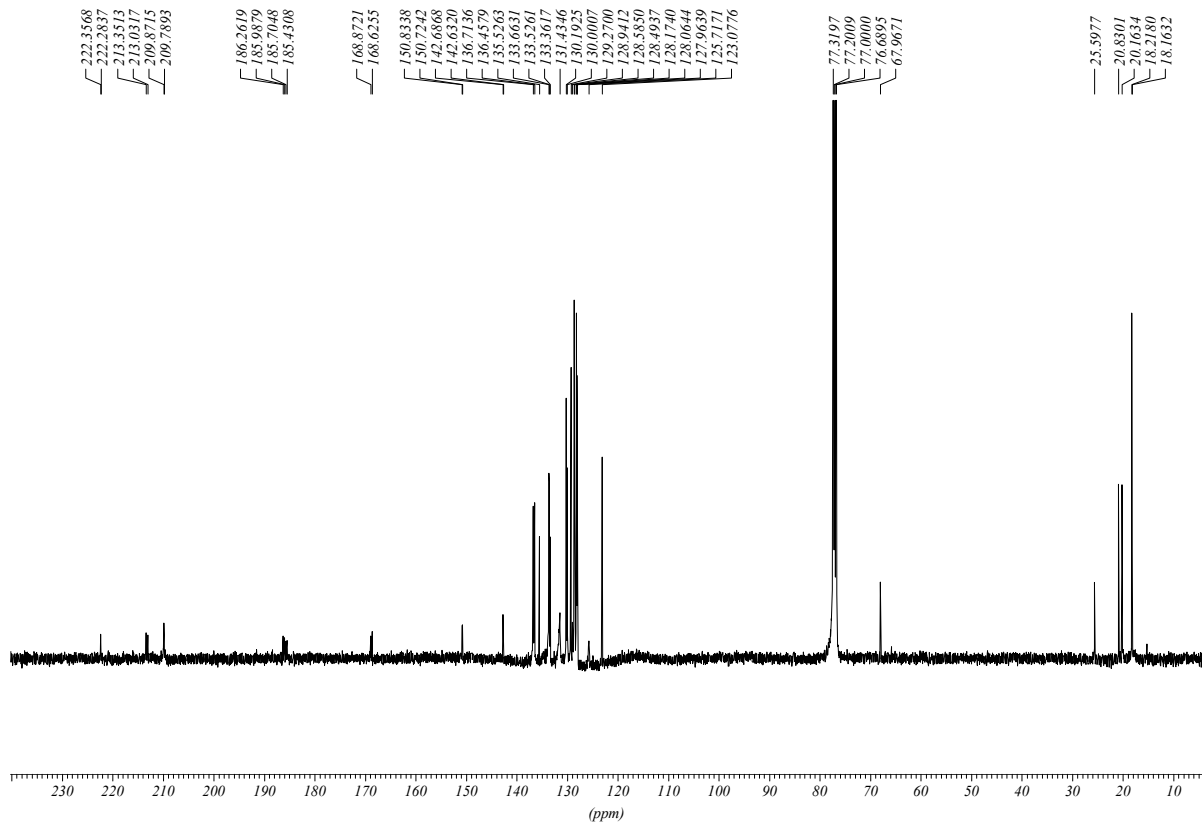
MS (CI) von **1c**



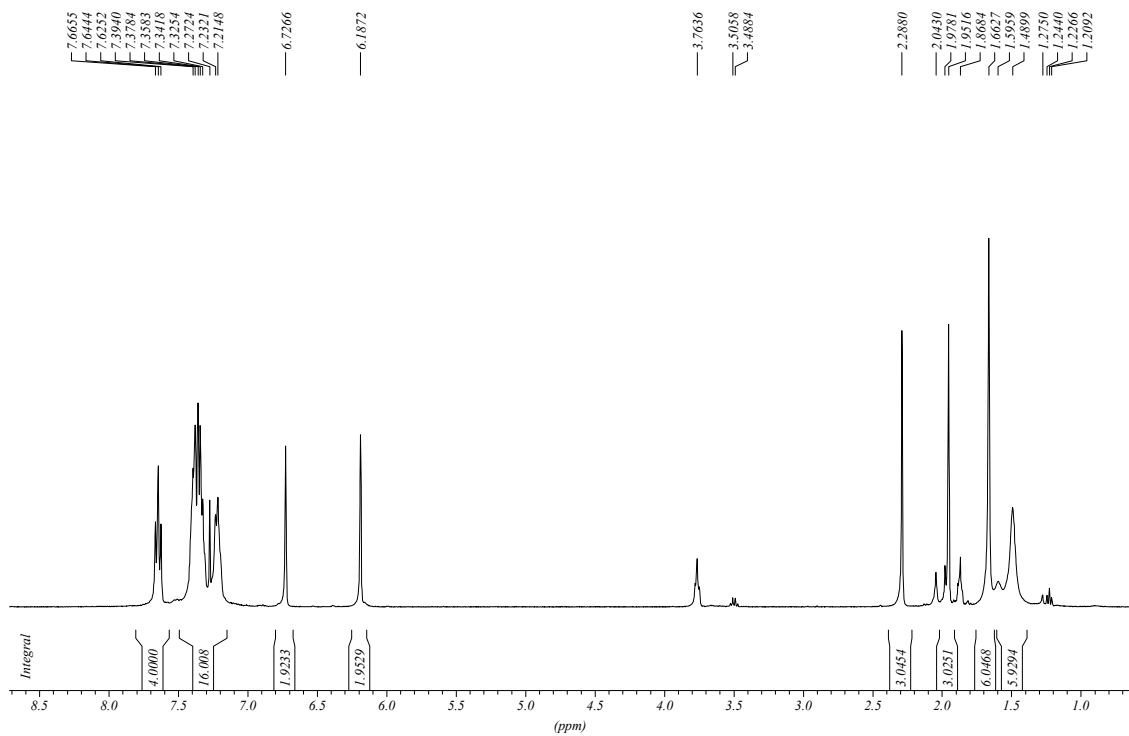
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (200 MHz) von **1d** in CDCl<sub>3</sub> bei 27 °C



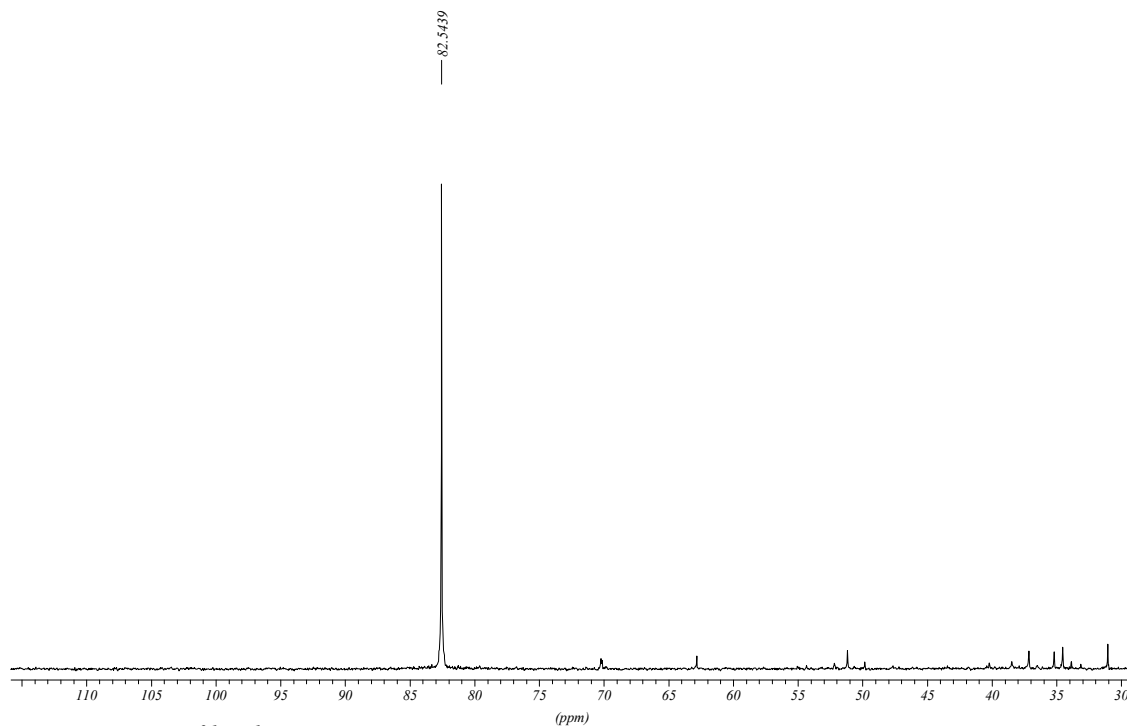
<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (50 MHz) von **1d** in CDCl<sub>3</sub> bei 27 °C



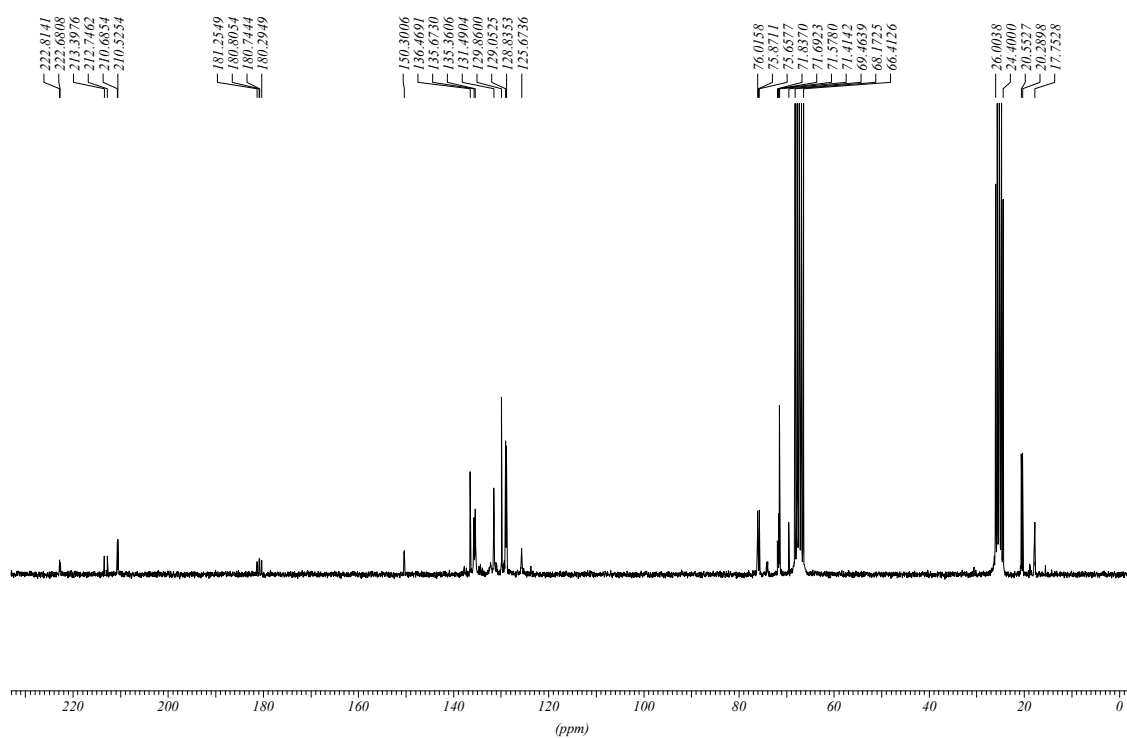
<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (100 MHz) von **2** in CDCl<sub>3</sub> bei 27 °C



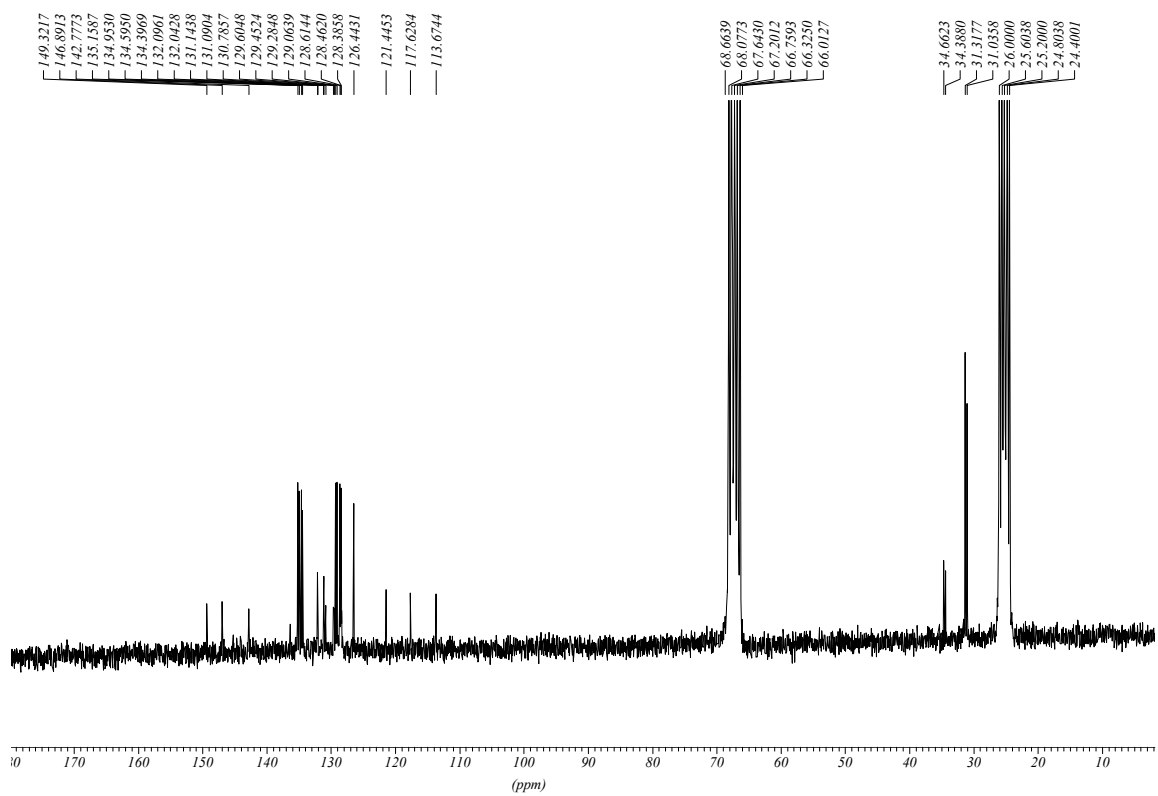
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) von **2** in CDCl<sub>3</sub> bei 27 °C



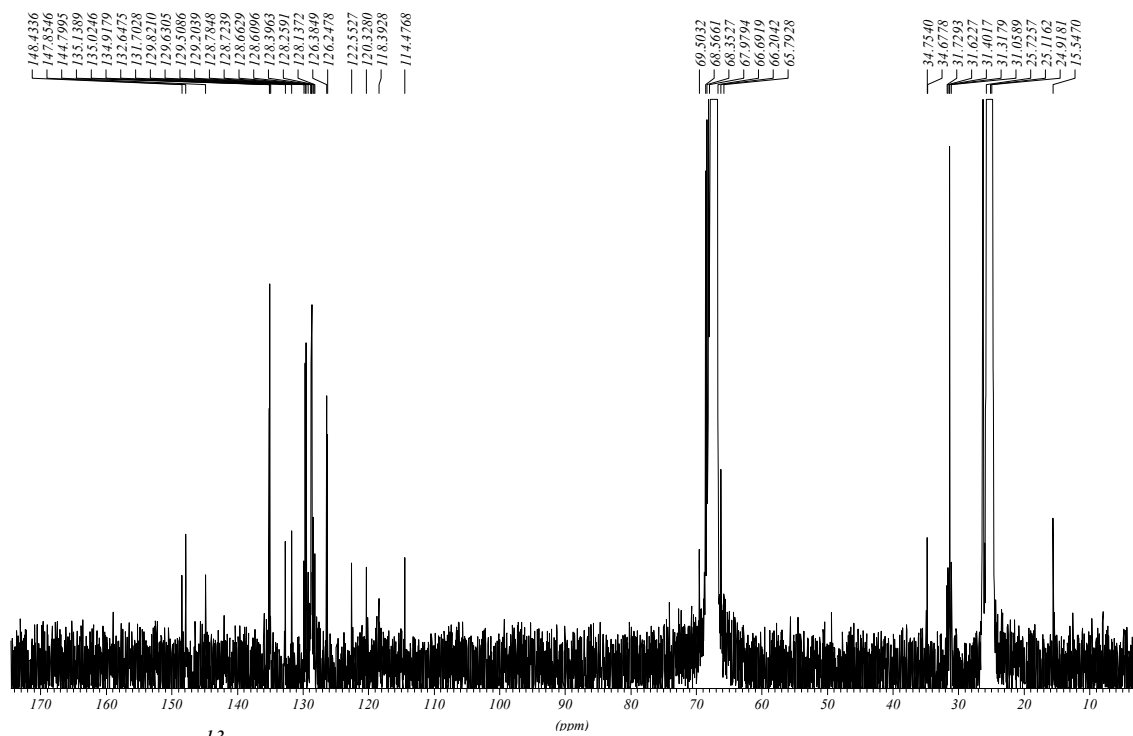
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz) von **3** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 27 °C



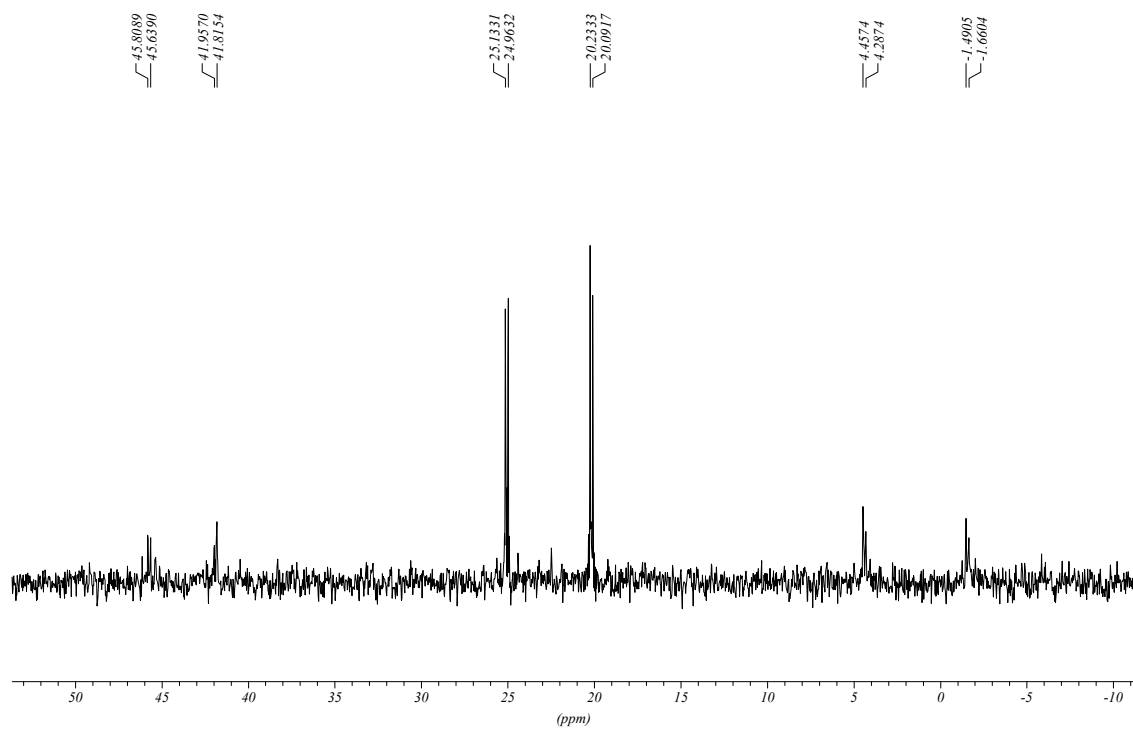
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (50 MHz) von **3** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 27 °C



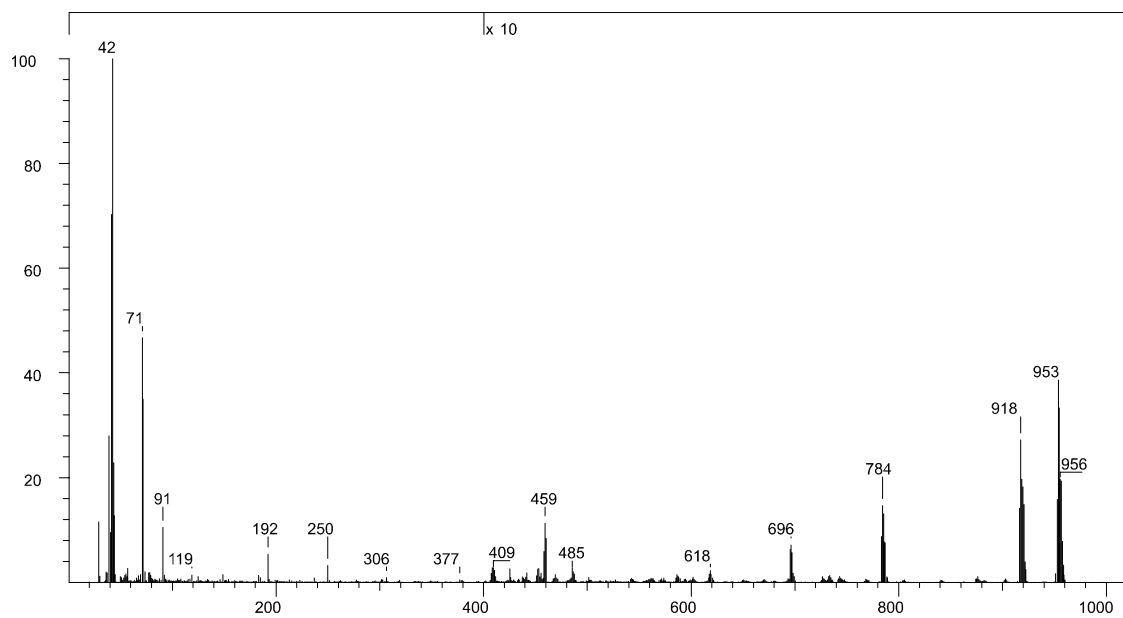
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (50 MHz) von **5** in THF-D<sub>8</sub> bei 27 °C



$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (50 MHz) von **6** in THF-D<sub>8</sub> bei 27 °C

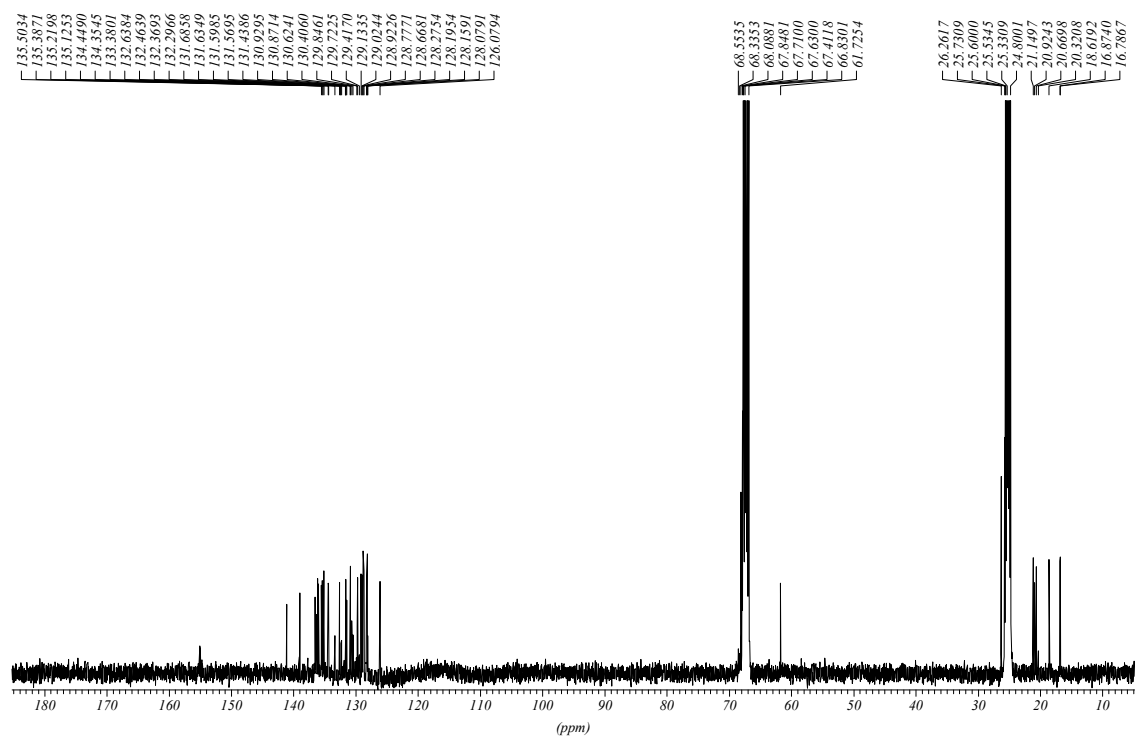


$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (81 MHz) von **7** in THF-D8 bei 27 °C

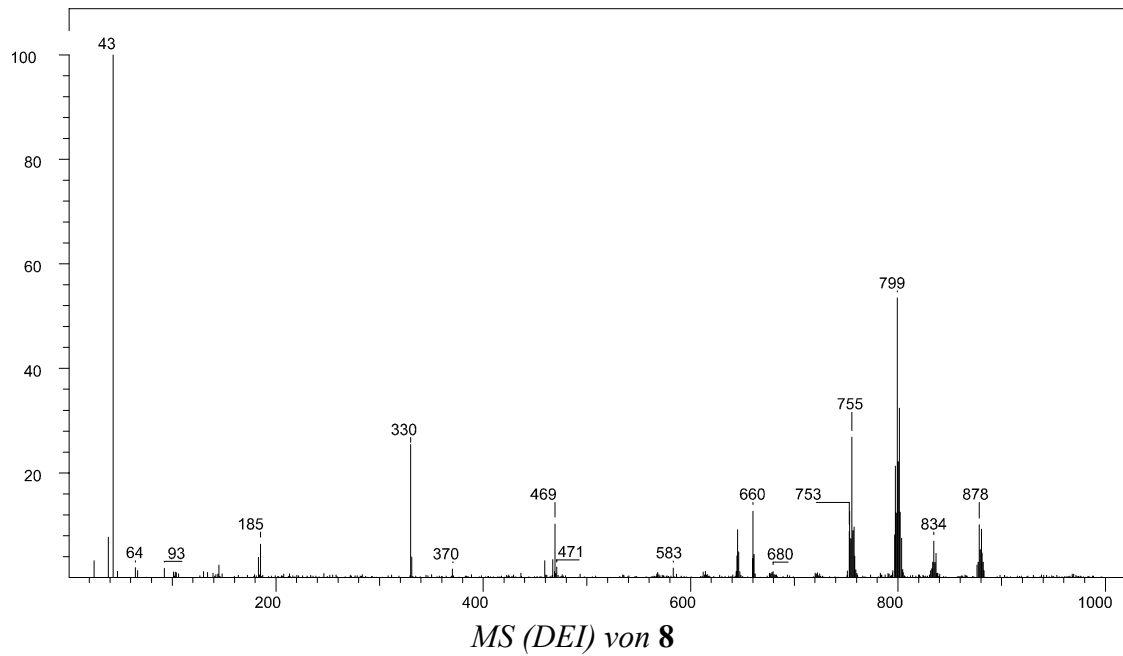


MS (DEI) von **7**

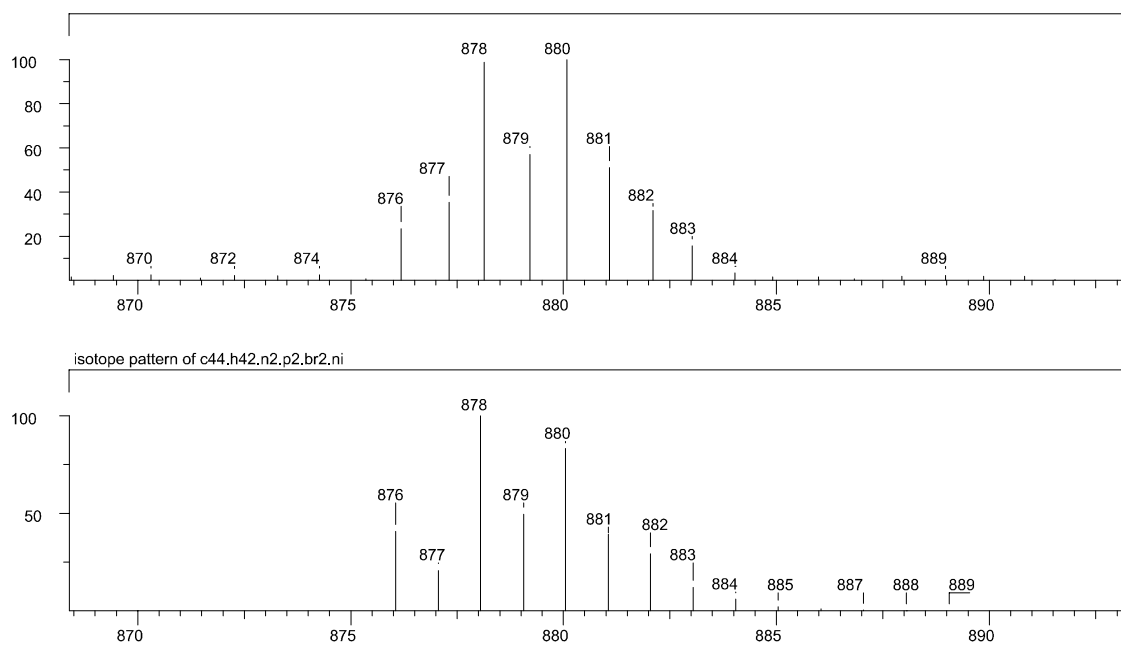




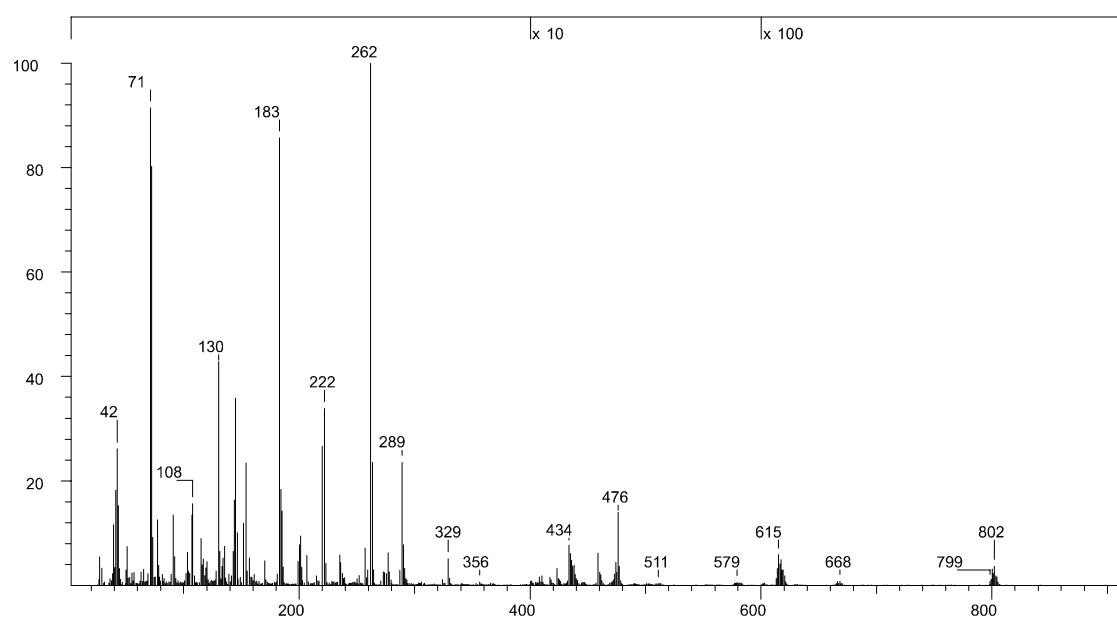
<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (100 MHz) von **8** in THF-D<sub>8</sub> bei 27 °C



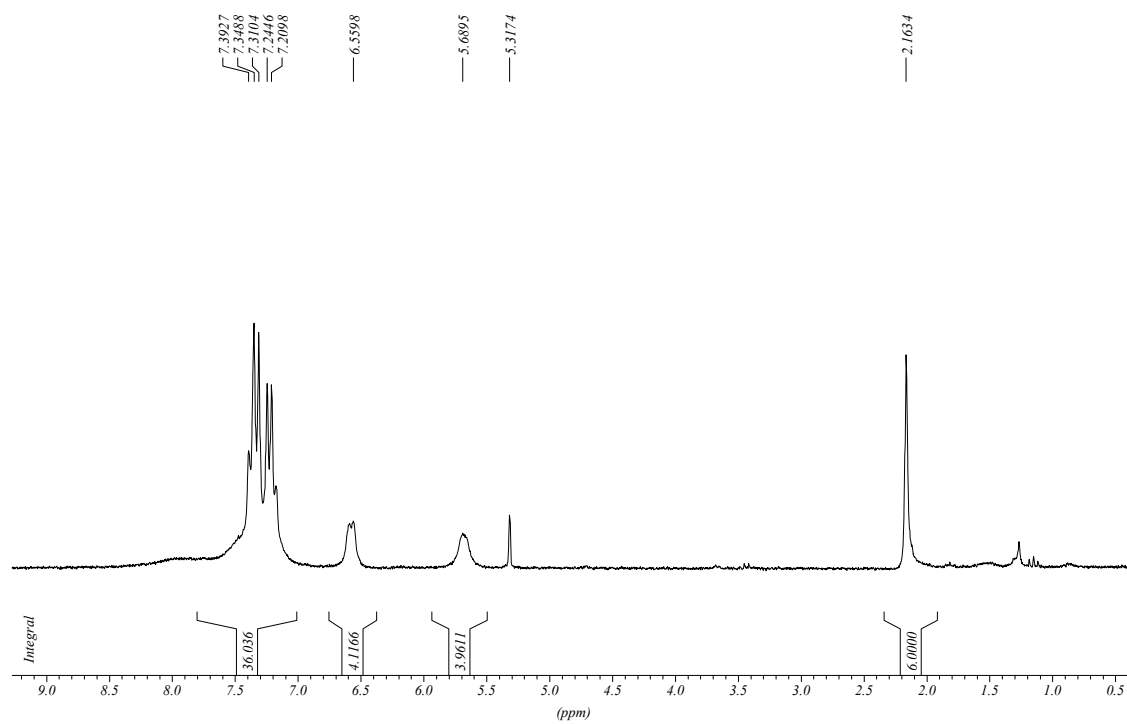
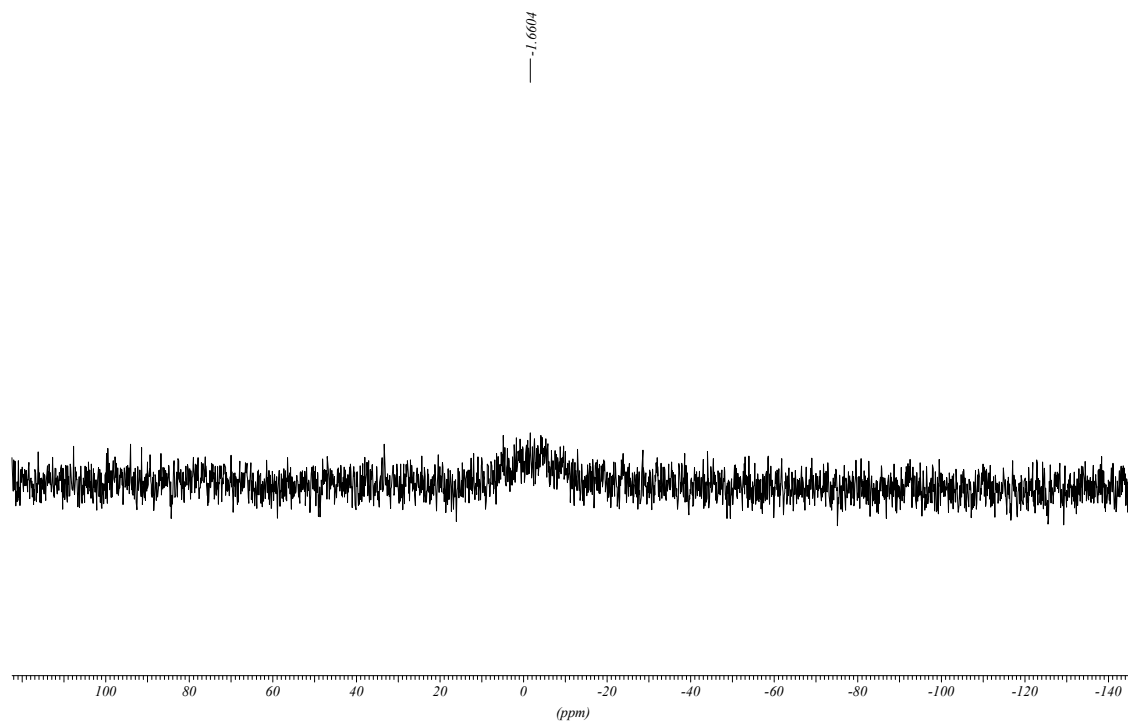
MS (DEI) von **8**

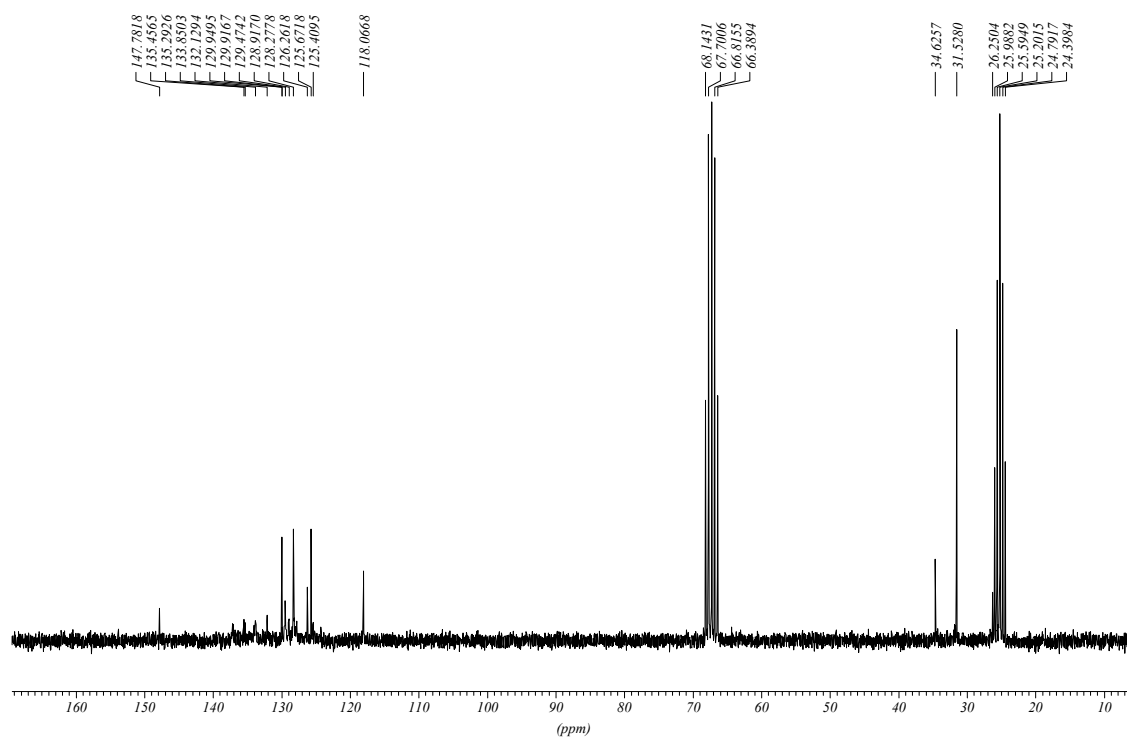


*Isotopenmuster des Molpeaks von Komplex 8 (oben: gemessen; unten: berechnet)*

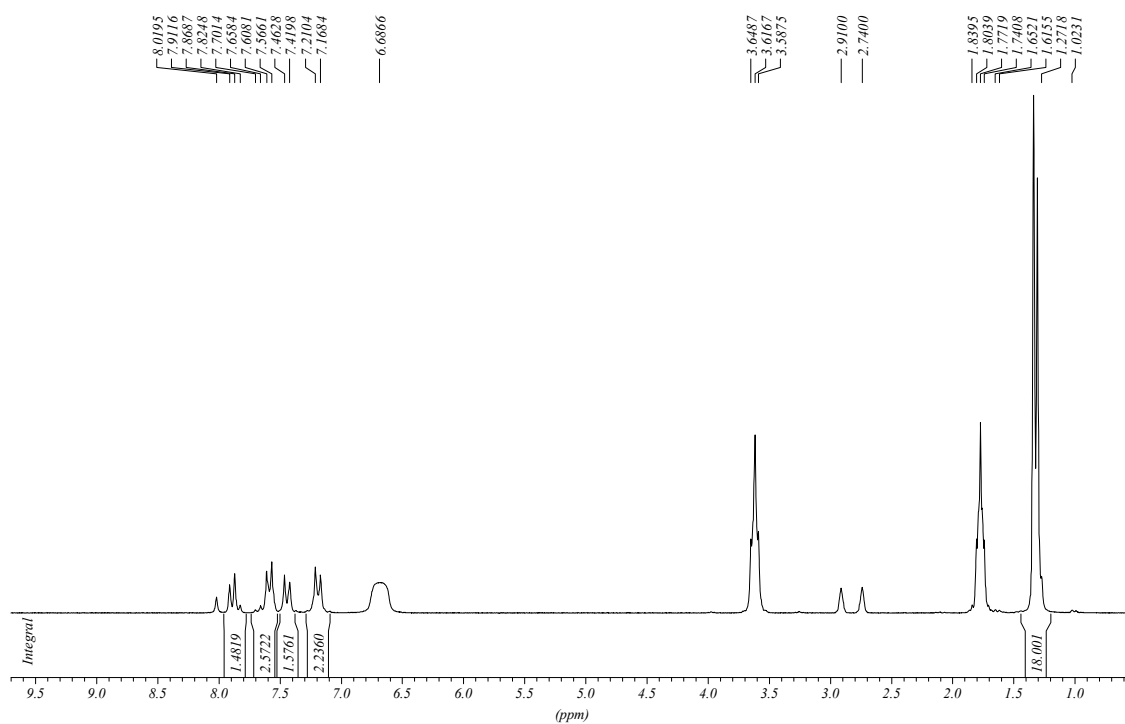


*MS (DEI) von 9*

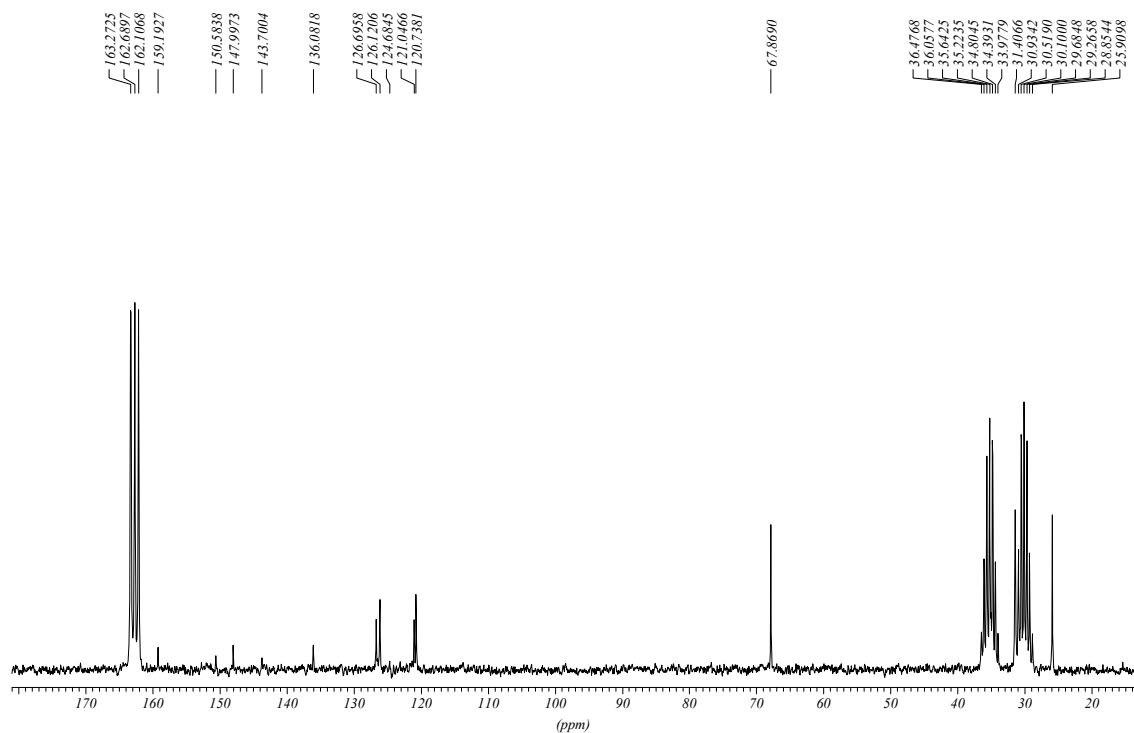




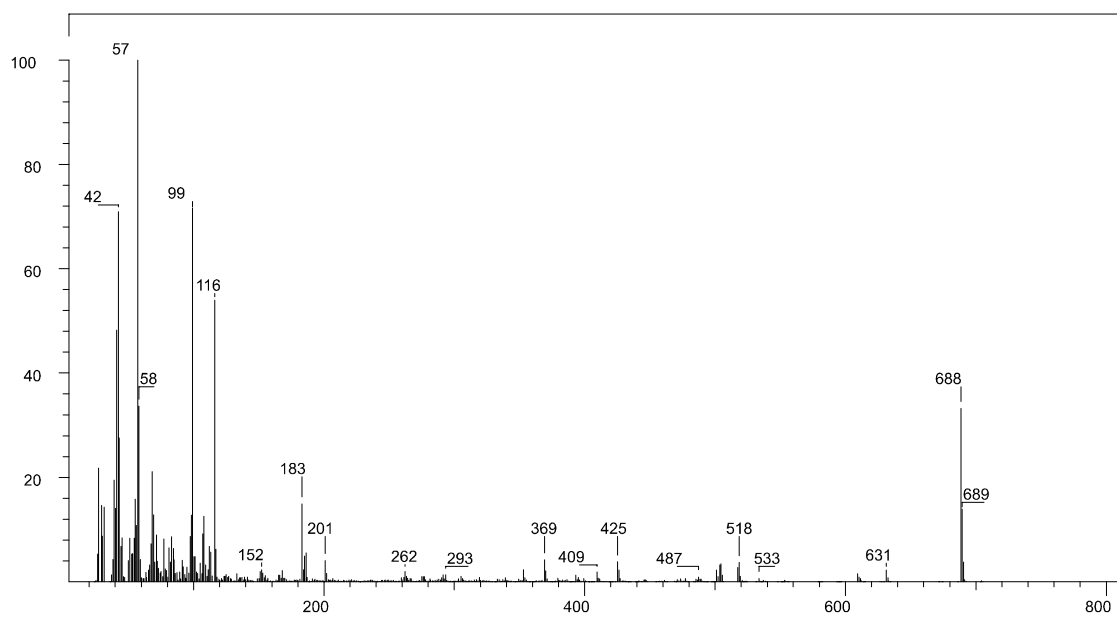
$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (50 MHz) von **13** in THF-D8 bei RT



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz) von **14** in DMF-D6 bei 27 °C



$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (50 MHz) von **14** in DMF-D6 bei 27 °C



MS (DEI) von **15**

# Lebenslauf

Name		Stefan Liesicke
Geburtstag		24. Dezember 1972
Geburtsort		Naumburg
Staatsangehörigkeit		deutsch
Familienstand		ledig
Schulbildung	9/79-9/87	Polytechnische Oberschule in Halle/ Saale
	9/87-9/91	Erweiterte Oberschule mit naturwissenschaftlich-technischer Richtung in Kleinmachnow,
		Realschulabschluss und Abitur
Wehrdienst	9/91-9/92	Grundwehrdienst in Brandenburg (Bundeswehr)
Studium	10/92-9/97	Studium Chemie (Diplom) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Dissertation	seit 9/97	Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena (Institut für Anorganische und Analytische Chemie)

Jena, den 10.09.2002

# **Selbständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, 10.09.2002

Stefan Liesicke